



**Vasco Nogueira da  
Rocha**

**Concentração e variabilidade de COVs em ambiente  
urbano**





**Vasco Nogueira da  
Rocha**

**Concentração e variabilidade de COVs em ambiente  
urbano**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob orientação científica da Prof. Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT/MCTES,  
Programa COMPETE.

Projeto CLICURB  
EXCL/AAG-MAA/0383/2012



## **o júri**

presidente

**Prof. Doutor Manuel Arlindo Amador De Matos**

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

**Doutor Manuel Joaquim Sabença Feliciano**

Professor Adjunto do Instituto Politécnico de Bragança – Escola Superior Agrária de Bragança.

**Prof. Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes**

Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.  
(Orientadora)



## **agradecimentos**

Agradeço à Professora Teresa Nunes a orientação científica, a simpatia e as condições de trabalho que me foram concedidas durante este ciclo.  
À Maria João, à Estela, à Catarina, ao Tiago e ao André, agradeço a companhia e todos os conselhos e ajudas que prestaram.

Obrigado!





## palavras-chave

COVs-BTEX, meio urbano, fundo urbano, tráfego automóvel, indústria, amostragens passivas e ativas.

## resumo

O presente trabalho consistiu no estudo da variabilidade de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) em ambiente urbano, com principal enfoque nos compostos do grupo BTEX: benzeno (B), tolueno (T), m,p-xileno (m,p-X) e o-xileno (o-X). De Março a Setembro de 2015 foram realizadas quatro Campanhas de amostragem, duas delas recorrendo a uma metodologia passiva, para o estudo da **variabilidade espacial**, e as outras duas recorrendo a diferentes metodologias ativas, para o estudo da **variabilidade temporal**. As campanhas passivas foram realizadas em 20 locais distribuídos por 5 concelhos da Área Metropolitana do Porto (20 a 27 de Março e 17 Junho a 2 de Julho). Por seu turno, as campanhas ativas foram realizadas num local urbano de tráfego na cidade do Porto (2 e 3 de Julho) e num local urbano com características de fundo na cidade de Aveiro (23 de Junho a 3 de Setembro). Todas as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (GC).

A **primeira** (1ª; N=20) e a **segunda** (2ª, N=19) **campanha passiva** foram muito semelhantes entre si em termos de concentrações médias individuais de BTEX, mas também em termos de concentrações médias totais: 2.05 e 2.15 ppb, respetivamente. Genericamente, verificaram-se maiores concentrações de BTEX em zonas próximas a vias de tráfego e de fontes industriais, em particular da Refinaria de Matosinhos e de outras fontes próximas desta. Os rácios médios entre BTEX ( $T/B=1.20(1^a)$  e  $T/B=2.34(2^a)$ ;  $m,p-X/B=0.53(1^a)$  e  $m,p-X/B=1.14(2^a)$ ;  $o-X/B=0.41(2^a)$ ) apontam para uma maior influência de emissões provenientes do tráfego, acrescidas de emissões industriais e de outras fontes mais distantes, sem excluir a hipótese de degradação fotoquímica das massas de ar.

Na **campanha ativa do Porto** (N=24), as concentrações médias individuais de BTEX contribuíram para uma concentração total ligeiramente superior a 4 ppb. As horas de ponta, como seria previsível, caracterizaram-se por concentrações mais elevadas. Os rácios médios entre BTEX ( $T/B=1.59$ ;  $m,p-X/B=0.65$ ) apontam para emissões provenientes principalmente do tráfego às quais se acumularam emissões de outras fontes mais distantes.

Por fim, na **campanha ativa de Aveiro** (N=58), registaram-se concentrações baixas de BTEX que contribuíram para uma concentração total de pouco mais de 1 ppb. De uma forma geral, registaram-se maiores concentrações de BTEX na parte da manhã, entre as 9h00 e as 11h00, à exceção do o-xileno que, regra geral, apresentou maiores concentrações na parte da tarde, entre as 13h00 e as 15h00. Os rácios médios entre BTEX ( $T/B=1.79$ ;  $m,p-X/B=2.00$ ;  $o-X/B=1.21$ ), apresentaram um padrão um pouco diferente do que foi apresentado para o Porto, evidenciando a presença de fontes mais ricas em xilenos na região de Aveiro.

A análise à Concentração Equivalente em Propileno (**PEC**), parâmetro usado para normalizar e avaliar o potencial impacto na produção de ozono à superfície, revelou que o m,p-xileno foi o que apresentou maior concentração entre os BTEX, considerando as quatro campanhas.



## keywords

VOCs-BTEX, urban, urban background, traffic, industry, passive and active samplings.

## abstract

The aim of the present work was to study the variability of volatile organic compounds (VOCs) in an urban environment, in particular the BTEX group's compounds: benzene (B), toluene (T), m,p-xylene (m,p-X) and o-xylene (o-X). Four sampling campaigns took place from March to September of 2015, two of them using a passive methodology for the study of the **spatial variability**, and the other two using different active methodologies, for the study of the **temporal variability**. The passive campaigns were carried out on 20 sites located in 5 municipalities of the Porto Metropolitan Area (from the 20th to the 27th of March and from 17th of June to the 2nd of July). On the other hand, the active campaigns were carried out in an urban traffic site in Porto (2nd and 3rd July) and an urban background site in Aveiro (from the 23rd of June to the 3rd of September). All samples were analyzed by gas chromatography (GC).

The **first** (1st,  $N=20$ ) and the **second** (2nd,  $N=19$ ) **passive campaign** were very similar to each other not only in terms of individual average concentrations of BTEX, but also in terms of total average concentrations: 2.5 and 2.15 ppb, respectively. In general there were higher BTEX concentrations in areas near traffic lanes and industrial sites, particularly due to the Matosinhos Refinery and other sources in the vicinity. The average BTEX ratios ( $T/B=1.20$  (1st) and  $T/B=2.34$  (2nd);  $m,pX/B=0.53$  (1st) and  $o-X/B=1.14$  (2nd); the  $X/B = 0.41$  (2nd)) indicate a greater influence from traffic emissions, increased by industrial emissions and other more distant sources, without dismissing the hypothesis of photochemical degradation of air masses.

During the **Porto's active campaign** ( $N=24$ ), the individual average concentrations of BTEX contributed to a total concentration slightly above 4 ppb. Rush hours, as predictable, were characterized by higher concentrations. The average BTEX ratios ( $T/B=1.59$ ;  $m,p-X/B=0.65$ ) point to emissions coming mainly from traffic which have accumulated emissions from other more distant sources.

Finally, during the **Aveiro's active campaign** ( $N=58$ ), the concentrations of BTEX were low, contributing to a total concentration of a little more than 1 ppb. In general, the highest BTEX concentrations were registered in the morning, between 9 a.m and 11 a.m, except for o-xylene which generally showed higher concentrations in the afternoon, between 1 p.m and 3 p.m.

The average BTEX ratios ( $T/B=1.79$ ;  $m,p-X/B=2.00$ ;  $o-X/B=1.21$ ), revealed a slightly different pattern when compared to those presented for Porto, showing the presence of richer xylenes sources in Aveiro region.

The analysis of the Propylene Equivalent Concentration (**PEC**), parameter used to standardize and evaluate the potential impact on surface ozone production, revealed that the m,p-xylene had the highest concentration among the BTEX, considering all four campaigns.



## Índice

Capítulo 1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Objetivo .....	3
1.3 Organização da Dissertação .....	3
Capítulo 2. COVs no ambiente .....	4
2.1 Distribuição no ambiente e fontes.....	4
2.2 Exposição e efeitos na saúde .....	5
2.3 Formação de ozono troposférico .....	7
2.3.1 Rácio COV/NOx.....	9
2.3.2 COVA vs COVB .....	10
Capítulo 3. Locais de estudo.....	12
3.1 Área de Estudo: âmbito geográfico e socioeconómico.....	13
3.1.1 Emissões de COVNM e NOx .....	15
3.1.2 Qualidade do ar na Área de Estudo .....	20
3.2 Aveiro: Descrição e justificação do local de amostragem.....	22
3.2.1 Qualidade do ar em Aveiro .....	23
Capítulo 4. Metodologia.....	24
4.1 Método passivo.....	24
4.1.1 Preparação das campanhas.....	24
4.1.2 Pontos de amostragem .....	25
4.1.3 Técnica de amostragem e método de análise.....	27
4.2 Método ativo.....	28
4.2.1 Porto.....	28
4.2.2 Aveiro .....	29
4.2.2.1 Método analítico: Cromatografia gasosa (GC) .....	29
4.2.2.2 Procedimento laboratorial .....	32
4.2.2.3 Tratamento dos dados .....	33
4.2.2.4 Calibração e cálculo das concentrações.....	33
Capítulo 5. Resultados e discussão .....	36
5.1 Campanha passiva: concentração e variabilidade espacial de COVs.....	37
5.2 Campanha ativa.....	44
5.2.1 Concentração e variabilidade temporal de COVs no Porto.....	44
5.2.2 Concentração e variabilidade temporal de COVs em Aveiro .....	47
5.3 Correlações entre BTEX.....	51
5.4 Rácios das concentrações de BTEX .....	52
5.4.1 Campanha passiva.....	54
5.4.2 Campanha ativa.....	55
5.4.2.1 Porto.....	55
5.4.2.2 Aveiro .....	55
5.5 Concentração Equivalente em Propileno (PEC) .....	56
Capítulo 6. Conclusão.....	58



Referências.....	62
Anexo .....	71

## Índice de Figuras

Figura 1 - Vias de exposição a COVs. ....	5
Figura 2 - Representação esquemática do ciclo de formação e degradação de ozono (Adaptado de Monson e Holland, 2001). ....	8
Figura 3 - Enquadramento geográfico dos locais de estudo. ....	12
Figura 4 - Evolução das emissões antropogénicas de COVNM e NOx em Portugal em kt (1990-2012). ....	16
Figura 5 - Evolução das emissões antropogénicas de COVNM e NOx na Área de Estudo em kt (2003, 2007, 2008, 2009). ....	19
Figura 6 - Históricos anuais dos Índices de Qualidade do Ar no Porto Litoral. ....	21
Figura 7 - Históricos anuais dos Índices de Qualidade do Ar em Aveiro. ....	23
Figura 8 - Distribuição espacial dos pontos de amostragem (X), fontes pontuais ( $\Delta$ encarnado) e de zonas verdes ( $\Delta$ verde). ....	25
Figura 9 - Imagens de alguns locais e de estruturas de colocação dos tubos difusores. ....	26
Figura 10 - Ponto de amostragem de Aveiro (X). ....	29
Figura 11 - Ilustração do sistema TD-GC-FID. ....	30
Figura 12 - Ilustração do procedimento laboratorial. ....	32
Figura 13 - Boxplots das concentrações de BTEX das campanhas passivas da Área de Estudo. ....	39
Figura 14 - Distribuição das concentrações de benzeno (esquerda), tolueno (centro) e m,p-xileno (direita), na primeira (em cima) e na segunda (em baixo) campanha passiva. ....	40
Figura 15 - Distribuição das concentrações totais de BTEX, na primeira (esquerda) e na segunda (direita) campanha passiva. ....	41
Figura 16 - Boxplots das concentrações de BTEX da campanha ativa do Porto. ....	45
Figura 17 - Boxplots das concentrações de BTEX da campanha ativa de Aveiro. ....	48
Figura 18 - Variação da concentração média de BTEX segundo gamas horárias, em Aveiro. ....	49
Figura 19 - Boxplots dos rácios entre BTEX das campanhas passivas e ativas. ....	54
Figura 20 - Concentração Equivalente em Propileno (PEC) de BTEX e COVB nas campanhas passivas e ativas. ....	57

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Classificação de BTEX relativamente à carcinogenicidade (IARC). .....	6
Tabela 2 - Distribuição por concelho da população residente na Área de Estudo. ....	14
Tabela 3 - Emissões antropogénicas globais de COVNM e NOx e sua distribuição por setor de atividade, em Portugal (2009). .....	16
Tabela 4 - Emissões globais antropogénicas de COVNM e NOx e sua distribuição por setor de atividade, na Área de Estudo (2009). .....	19
Tabela 5 - Distribuição dos tubos difusores por concelhos. ....	26
Tabela 6 - Síntese informativa dos pontos da rede de amostragem passiva. ....	27
Tabela 7 - Parâmetros operacionais do sistema TD-GC-FID. ....	31
Tabela 8 - Características das retas de calibração. ....	34
Tabela 9 - Gamas de concentração ( $C_{min}$ - $C_{max}$ ), em ppb, de outros COVs mais abundantes nas campanhas passivas e ativas. ....	37
Tabela 10 - Concentrações médias ( $\bar{x}$ ), em ppb, de BTEX e respetivos desvios padrão ( $\sigma$ ) das campanhas passivas da Área de Estudo. ....	38
Tabela 11 - Concentrações médias ( $\bar{x}$ ), em ppb, de BTEX e respetivos desvios padrão ( $\sigma$ ) da campanha ativa do Porto. ....	45
Tabela 12 - Concentrações médias ( $\bar{x}$ ), em ppb, de BTEX e respetivos desvios padrão ( $\sigma$ ) da campanha ativa de Aveiro. ....	47
Tabela 13 - Outros COVs mais frequentes e abundantes da campanha ativa de Aveiro. ....	50
Tabela 14 - Significado das correlações (Franzblau, 1958). ....	51
Tabela 15 - Síntese das correlações entre BTEX das campanhas passivas e ativas. ....	52
Tabela 16 - Rácios entre BTEX das campanhas passivas e ativas. ....	53



## Lista de abreviaturas

<b>AMP</b>	Área Metropolitana do Porto
<b>APA</b>	Agência Portuguesa do Ambiente
<b>BTEX</b>	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
<b>CCDR-C</b>	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Centro
<b>CCDR-N</b>	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte
<b>COMV</b>	Compostos Orgânicos Muito Voláteis
<b>COSV</b>	Compostos Orgânicos Semi-Voláteis
<b>COVA</b>	Compostos Orgânicos Voláteis Antropogénicos
<b>COVB</b>	Compostos Orgânicos Voláteis Biogénicos
<b>COVNM</b>	Compostos Orgânicos Voláteis Não Metânicos
<b>COVs</b>	Compostos Orgânicos Voláteis
<b>COVT</b>	Compostos Orgânicos Voláteis Totais
<b>DAO</b>	Departamento de Ambiente e Ordenamento (Universidade de Aveiro)
<b>EPA</b>	Agência de Proteção do Ambiente dos Estados Unidos (do Inglês: Environmental Protection Agency)
<b><i>et al</i></b>	et alia (e outros)
<b>FID</b>	Detetor de Ionização de Chama (do Inglês: <i>Flame Ionization Detector</i> )
<b>GC</b>	Cromatografia Gasosa / Cromatógrafo de Gás (do Inglês: <i>Gas Chromatography / Gas Chromatograph</i> )
<b>IARC</b>	Agência Internacional de Investigação do Cancro (do Inglês: <i>International Agency for Research on Cancer</i> )
<b>IPMA</b>	Instituto Português do Mar e da Atmosfera
<b>IQAr</b>	Índice(s) de Qualidade do Ar
<b>LA</b>	Limiar de Alerta
<b>LI</b>	Limiar de Informação
<b>MI</b>	Massa Injetada
<b>MS</b>	Espectrometria de Massa (do Inglês: <i>Mass Spectrometry</i> )
<b>WHO</b>	Organização Mundial de Saúde (do Inglês: <i>World Health Organization</i> )
<b>PEC</b>	Concentração Equivalente em Propileno (Do Inglês: <i>Propylene Equivalent Concentration</i> )
<b>PMA</b>	Precipitação Média Anual
<b>QA</b>	Qualidade do Ar
<b>TD</b>	Unidade de injeção automática de Desadsorção Térmica (do Inglês: <i>Thermal Desorption</i> )
<b>TMA</b>	Temperatura Média Anual
<b>TR</b>	Tempo de Retenção
<b>VCI</b>	Via de Cintura Interna
<b>VL</b>	Valor Limite
<b>B</b>	benzeno
<b>T</b>	Tolueno
<b>EB</b>	Etilbenzeno
<b>m,p-X</b>	m,p-xileno
<b>o-X</b>	orto-xileno

## Lista de substâncias e símbolos químicos

<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	Propileno
<b>CH<sub>4</sub></b>	Metano
<b>CO</b>	Monóxido de carbono
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Água
<b>HO<sub>2</sub></b>	Radical hidroperóxido
<b>HONO</b>	Ácido nitroso (gasoso)
<b>NO</b>	Monóxido de azoto
<b>NO<sub>2</sub></b>	Dióxido de azoto
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxidos de azoto (NO e NO <sub>2</sub> )
<b>O<sub>3</sub></b>	Ozono
<b>OH<sup>·</sup></b>	Radical hidróxido
<b>PM<sub>10</sub></b>	Material particulado com diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 10 µm (do Inglês: <i>Particulate Matter</i> )
<b>SO<sub>2</sub></b>	Dióxido de enxofre

## Capítulo 1. Introdução

*Sempre que o homem intervém num ecossistema, entropiza-o, por outras palavras, transforma-o num novo sistema, tão ou mais complexo - Serge Frontier*

### 1.1 Enquadramento

As preocupações ambientais, a par do avanço tecnológico, têm vindo a fazer parte, cada vez mais, do nosso quotidiano. A degradação da Qualidade do Ar (QA) é uma das temáticas mais atuais e preocupantes na sociedade moderna, tornando, deste modo, prioritário o combate aos poluentes atmosféricos. Esta necessidade de controlo foi motivada, sobretudo, devido ao impacto da poluição atmosférica na saúde humana, mais propriamente sobre o sistema respiratório e circulatório (Boubel *et al.*, 1994).

Há mais de 50 anos, Meetham (1964) abordou a poluição atmosférica como consequência da vida em comunidade, resultado da queima de combustíveis fósseis, impulsionada, sobretudo, pela procura voraz de bens manufacturados. Contudo, apesar da poluição atmosférica ser encarada como um problema recente e associada à grande revolução industrial, a verdade é que esta é muito mais antiga que o Homem (Meetham, 1964; McCormac, 1978).

Da grande variedade de poluentes atmosféricos, destacam-se os Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) como uma classe de espécies químicas chave na regulação da química da troposfera e do balanço global de carbono, desde a escala urbana à escala global (Seinfeld e Pandis, 1998; Fuentes *et al.*, 2000). Sumariamente, esta classe inclui as cetonas, os aldeídos e os hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos tais como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (m,p-xileno e o-xileno), normalmente designados por BTEX.

Segundo a Agência de Proteção do Ambiente (EPA), um COV é qualquer composto orgânico que possui um ponto de ebulição igual ou inferior a 250°C à pressão atmosférica normal (101.3 kPa). Trata-se de um grupo que inclui compostos bastante reativos e com tempos de vida curtos, em particular os alcenos (Seinfeld e Pandis, 1998), normalmente de baixo peso molecular, de baixo peso específico, de baixa solubilidade em água, baixo ponto de ebulição (Wang *et al.*, 1996), podendo-se formar aquando da queima incompleta de combustíveis, devido, por exemplo, à escassez de oxigénio durante o processo (Nevers, 2000; WHO, 2005).

A volatilidade é, evidentemente, a característica comum entre todos os COVs. Esta é uma particularidade que torna o estudo dos COVs mais desafiador do que outros poluentes. O seu estudo envolve questões bastantes complexas, que passam pela identificação da sua distribuição, nas fontes, dos mecanismos de transporte, transformação e destino no meio ambiente. Os riscos para o ambiente e saúde, o controlo e as estratégias de mitigação são, igualmente, fatores que devem ser tidos em conta. Esta característica pode ser mais ou menos significativa. Segundo a

Organização Mundial de Saúde (WHO) é conveniente distinguir entre Compostos Orgânicos Muito Voláteis (COMV), Voláteis (COV) e Compostos Orgânicos Semi-voláteis (COSV). Quanto maior ou menor é a volatilidade existe maior propensão para a presença na fase gasosa, ou para a presença na fase líquida ou há superfície de sólidos, respetivamente.

Os COVs são utilizados de forma ampla em vários tipos de atividade industrial, fazendo parte da composição de muitos produtos presentes e usados no nosso dia-a-dia. Estes são responsáveis pela depleção da camada do ozono estratosférico, são um dos precursores da formação de ozono troposférico (Seinfeld e Pandis, 1998) e, indiretamente, apresentam influência global nas alterações climáticas (Tsui *et al.* 2009). Incluem uma série de compostos que estão relacionados com a incidência de cancro, com os efeitos mutagénicos da radiação (Wang *et al.*, 1996; Duarte *et al.* 2014), com a morte prematura de plantas e animais, com o decréscimo da produção agrícola (McCormac, 1978; Wang *et al.*, 1996) e, não menos relevante, com a redução da visibilidade (Ling e Guo, 2014). Por todas estas razões, os COVs são alvo de grande preocupação por muitas entidades, agências reguladoras e pela comunidade científica.

Sob o ponto de vista da redução de emissões, e melhoria da qualidade do ar, a monitorização de poluentes é essencial na medida que permite a obtenção de informações que poderão ser úteis, por exemplo, na melhoria da eficiência dos processos e na utilização de recursos naturais e na seleção de medidas mitigadoras mais eficazes. Relativamente aos COVs, a medição de cada composto individual torna-se, muitas vezes, bastante dispendiosa e particularmente difícil quando as concentrações são muito baixas. Deste modo, é normalmente utilizada como medida indicadora a concentração de Compostos Orgânicos Voláteis Totais (COVT). Contudo, para além da desvantagem de não se conseguir distinguir diferentes compostos, os instrumentos de leitura direta não quantificam igualmente os diferentes compostos orgânicos conduzindo a sua medida apenas a um valor indicativo [URL2].

Entre os COVs, em ambiente urbano, assume particular destaque a monitorização dos BTEX, devido à maior importância nas emissões de tráfego e efeitos sobre a saúde.

Para além da complexa e necessária tarefa de monitorização de COVs, quer ao nível da emissão quer da qualidade do ar, existe ainda a necessidade de se proceder a modelação, a fim de permitir uma maior cobertura espacial e de forma a permitir a previsão de potenciais impactes. Derwent *et al* (2014) é da opinião de que os modelos de QA desempenham um papel importante na tomada de decisão, permitindo o desenvolvimento da política da QA através da simulação e visualização da conversão de emissões de precursores de ozono em concentrações equivalentes de ozono. Devido à existência de múltiplas fontes de emissão de COVs, é crucial que se proceda a uma abordagem integrada que abranja o maior número possível de fontes, de modo a reduzir o impacte ambiental dos compostos que integram este grupo.

## **1.2 Objetivo**

O principal objetivo do presente trabalho consistiu na caracterização e quantificação de COVs na atmosfera urbana, especialmente de BTEX, assim como a avaliação da sua variabilidade espacial e temporal e relação com potenciais fontes e impacte na produção de ozono na área em estudo.

## **1.3 Organização da Dissertação**

A presente Dissertação foi estruturada em mais 5 Capítulos, sumariados de seguida.

No Capítulo 2 discute-se o comportamento dos COVs no ambiente e a sua influência na saúde humana e realiza-se ainda uma abordagem relativa à influência destes poluentes na formação do ozono troposférico.

No Capítulo 3, para além da descrição sucinta dos locais de estudo, a nível geográfico e socioeconómico, é abordada a QA a esse nível e a nível nacional, sendo discutida a sua evolução e os aspetos mais críticos.

No Capítulo 4 é apresentada a metodologia utilizada nas campanhas de amostragem (passiva e ativa) de COVs e descrito o método de análise utilizado (TD-GC-FID) para a quantificação e caracterização da distribuição do referido poluente (método ativo).

No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados mais relevantes, com foco na variação espacial e temporal e potencial contributo para a formação de ozono.

Por fim, no Capítulo 6, são apresentadas as principais conclusões que se retiram do presente estudo, para além de se indicarem recomendações para trabalho futuro.

## Capítulo 2. COVs no ambiente

### 2.1 Distribuição no ambiente e fontes

Os COVs são distribuídos por compartimentos biológicos e não biológicos que, por sua vez, também podem ser divididos em subcategorias. Os compartimentos não biológicos são a atmosfera, a água superficial, os sedimentos, o solo e a água subterrânea. Os compartimentos biológicos são os animais aquáticos, os animais terrestres, a vegetação e os alimentos sólidos e líquidos. A distribuição de COVs é dependente de diversos fatores como os parâmetros topográficos e meteorológicos, as propriedades físico-químicas do meio ambiente e as próprias características individuais de cada composto (Cohen, 1996).

Estes compostos apresentam múltiplas fontes que introduzem no ambiente agentes carcinogénicos, disruptores endócrinos, neurotoxinas, toxinas reprodutivas, entre outros químicos perigosos (Han *et al.*, 2012). As fontes de COVs podem ser divididas de formas distintas, consoante os critérios utilizados para o efeito. Relativamente à natureza das emissões, existem fontes de natureza biogénica e fontes de natureza antropogénica. As fontes antropogénicas podem ainda ser subdivididas em fontes interiores e exteriores. Exemplos de fontes interiores são os materiais de construção, fotocopiadoras e impressoras, móveis, aquecedores (a querosene), fogões a gás e a lenha, fumo de tabaco, tapetes, tintas, solventes, colas e produtos de limpeza, entre outros. Por sua vez, são identificadas como fontes exteriores, igualmente o fumo de tabaco, a queima de combustíveis fósseis, pesticidas, emissões fugitivas, indústrias de manufatura, tráfego automóvel, setor energético, revestimentos, solventes, lixeiras, aterros sanitários (Cohen, 1996; Fuentes *et al.*, 2000; Calfapietra *et al.*, 2013; Gallego *et al.*, 2014; Ling e Guo, 2014), redes de esgotos (Suschka *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 2012), entre outros.

As fontes podem ainda ser subdivididas tendo em conta a sua mobilidade, em fontes fixas (ex: indústrias) e em fontes móveis (ex: tráfego automóvel) (Cohen, 1996).

As principais fontes exteriores de COVs, mas essencialmente de benzeno, são as emissões provenientes dos veículos automóveis e a utilização em grande escala de combustíveis fósseis, com a consequente libertação dos poluentes nos processos de combustão ou apenas por volatilização. Compostos aromáticos de peso molecular mais elevado presentes na gasolina, tal como o etilbenzeno e o tolueno, podem ser convertidos em benzeno durante a combustão contribuindo em cerca de 70 % a 80 % para o benzeno presente nas emissões. A fração de benzeno presente na exaustão dos veículos depende, não apenas, do combustível em questão, mas também do tipo de veículo e do tipo de tecnologia de controlo das emissões (Sousa, 2008). Bono *et al.* (2001) referem que 70 % a 93 % do benzeno presente na atmosfera provém da produção, distribuição e uso de combustíveis fósseis.

Os fogos florestais, podendo ter origem natural (biogénica), criminosa ou acidental (antropogénica) são também referenciados na literatura como fontes de emissão de uma grande variabilidade de

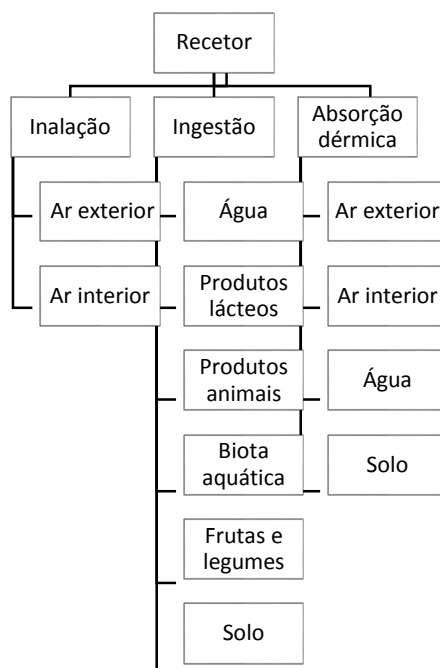
poluentes, incluindo um elevado número de COVs (Junquera *et al.*, 2005; Maleknia *et al.*, 2009; Jaffe e Wigder, 2012; Evtugina *et al.*, 2013).

A EPA afirma que os COVs são motivo de preocupação tanto na perspectiva do ar interior como na do ar exterior, embora seja atribuída maior importância ao ar exterior. A mesma agência afirma que regula, principalmente, fontes exteriores devido ao potencial de formação de smog fotoquímico. Dependendo dos métodos de medição empregues, a quantidade medida e composição de COVs no ar pode variar significativamente, constituindo, desta forma, um problema a ter em consideração.

Considerando os objetivos delineados previamente, foram compiladas na Tabela I.1 (Anexo) as concentrações de BTEX obtidas noutros estudos, de modo a poderem ser confrontadas com os resultados da presente Dissertação. Esses estudos foram realizados em vários locais do mundo, em diferentes décadas e ambientes e com recurso a diversas metodologias.

## 2.2 Exposição e efeitos na saúde

A exposição a COVs representa um problema complexo, uma vez que ocorre por diversos meios, quer devido à existência de múltiplas fontes quer devido à migração do poluente para outras fases (Cohen, 1996). Por estas razões, os efeitos dos COVs, e da poluição em geral, sobre a saúde humana sempre se revelaram bastante complicados de avaliar (Spedding, 1974; Park e Jo, 2004; Khanchi *et al.*, 2015). A exposição pode realizar-se por três vias: inalação, ingestão e ou absorção dérmica. A Figura 1 esquematiza-as (Cohen, 1996).



**Figura 1** - Vias de exposição a COVs.

A exposição pode ainda ocorrer de dois modos: primário ou secundário. A inalação de ar contaminado ou a ingestão de água contaminada são exemplos de exposição primária. Por sua vez, o consumo de carne e de produtos lácteos contaminados são exemplos de exposição secundária.

Em reduzidas concentrações, os efeitos dos COVs na saúde passam, essencialmente, pela irritação dos olhos, nariz e garganta, náuseas, dores de cabeça, fadiga, vertigens e tonturas, reação alérgica da pele ([URL5]; [URL11]; Duarte *et al.*, 2014) e, em alguns casos em particular, podem causar doenças cancerígenas, como leucemia e linfomas, resultantes da exposição e inalação, em concentrações elevadas e por longos períodos de tempo (Belpomme *et al.*, 2007; Tager *et al.*, 2009).

A Tabela 1 expõe as informações mais recentes da Agência Internacional de Investigação do Cancro (IARC), para os COVs que formam o BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), representativos das emissões antropogénicas mais significativas.

**Tabela 1** - Classificação de BTEX relativamente à carcinogenicidade (IARC).

COV	Classificação
<b>Benzeno</b>	Grupo 1
<b>Tolueno</b>	Grupo 3
<b>etilbenzeno</b>	Grupo 2B
<b>Xilenos</b>	Grupo 3
<b>Significado (IARC):</b> <b>Grupo 1:</b> Cancerígeno para humanos <b>Grupo 2A:</b> Provavelmente cancerígeno para humanos <b>Grupo 2B:</b> Possivelmente cancerígeno para humanos <b>Grupo 3:</b> Não classificado como cancerígeno para humanos <b>Grupo 4:</b> Provavelmente não cancerígeno para humanos	

A análise da Tabela 1 permitiu averiguar que o benzeno é o único BTEX identificado como cancerígeno pela IARC. É ainda conhecido que o tolueno afeta fortemente o sistema nervoso central (Benignus, 1981; [URL11]). O benzeno, cuja medição rotineira é defendida como sendo essencial (Fontes e Barros, 2009) é, normalmente, o principal alvo de atenção devido à sua elevada toxicidade, sendo uma das causas de leucemia e de cancro da pele e do pulmão. Quando inalado causa efeitos nocivos no fígado, placenta e na medula óssea (APA), não existindo um limiar identificável abaixo do qual não existe risco para a saúde humana (WHO, 2005).

Como os BTEX, entre outros COVs, são precursores de ozono, torna-se igualmente necessário apresentar os efeitos mais relevantes deste último, sobre a saúde e sobre o meio ambiente. Deste modo, os efeitos mais relevantes do ozono sobre saúde humana passam por irritação do nariz, desidratação da mucosa do trato respiratório, irritação da garganta e desconforto na respiração, inflamação das vias respiratórias, diminuição da resistência a doenças respiratórias (Spedding,



1974; [URL2]) e doenças cardiovasculares (Almeida *et al.*, 2011). É notório, mesmo em concentrações baixas ( $\approx 0.1 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ), que o ozono afeta severamente as plantas e a restante vegetação, provocando clorose, necrose, alterações na pigmentação e branqueamento das folhas, podendo levar à morte destas. Por esta razão, as plantas podem ser utilizadas como bons indicadores de poluição por ozono (Spedding, 1974; McComarc, 1978; Feng *et al.*, 2014; Wan *et al.*, 2014).

Numa perspetiva de deteção de doenças e não de efeitos na saúde, estudos recentes concluíram ainda que a análise aos COVs expirados no processo respiratório<sup>1</sup> permitem o diagnóstico de Alzheimer e de outras doenças neurodegenerativas (Mazzatenta *et al.*, 2014) bem como na identificação de cancro do pulmão (Song *et al.*, 2010; Rudnicka *et al.*, 2014) e de cancro da tiróide (Guo *et al.*, 2015).

## 2.3 Formação de ozono troposférico

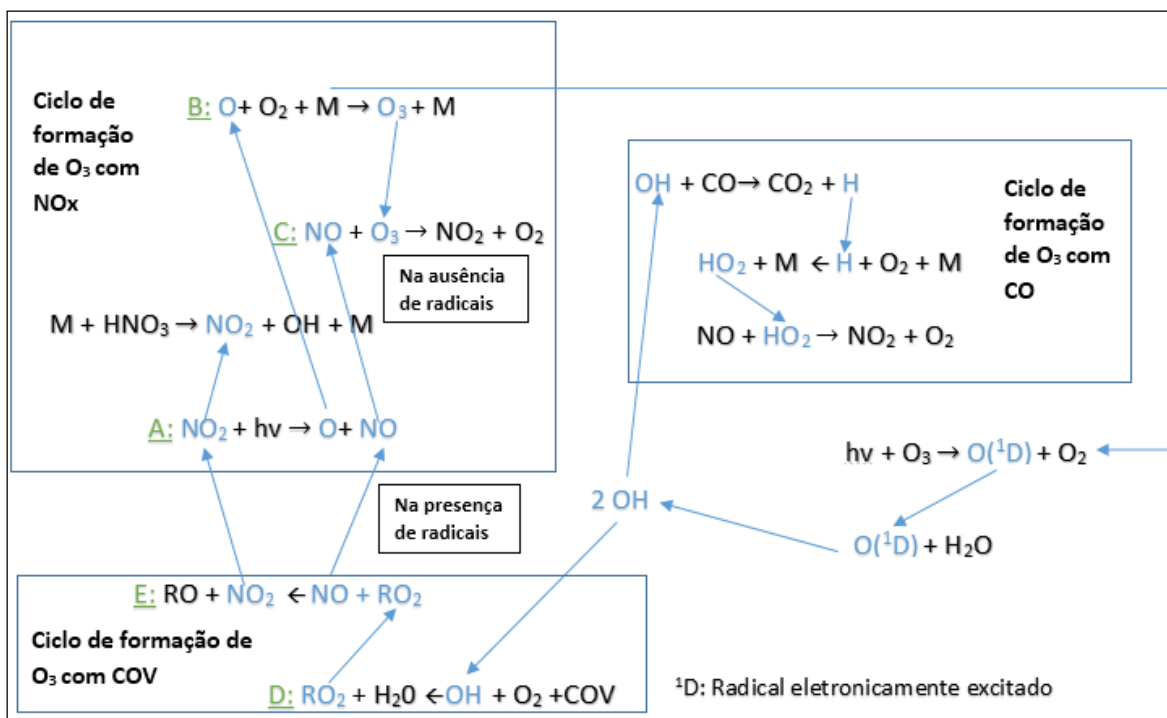
A produção de ozono ( $\text{O}_3$ ) troposférico, bem como de aerossóis orgânicos que também fazem parte da constituição do smog fotoquímico resulta da oxidação de COVs, metano ( $\text{CH}_4$ ) e de monóxido de carbono (CO), sendo iniciada pela reação com o radical hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ) e catalisada pelo  $\text{NO}_x$  (Seinfeld e Pandis, 1998; Fuentes *et al.* 2000; Pereira *et al.* 2005; Doraiswamy *et al.* 2009; Sportisse, 2010), sob influência da luz solar (radiação ultravioleta). O  $\text{OH}^\cdot$  surge, particularmente, da fotólise de  $\text{O}_3$ , de aldeídos e de HONO (Sportisse, 2010), sendo reconhecida como a espécie reativa com maior importância na química da atmosfera (Seinfeld e Pandis, 1998). Por sua vez, a nível urbano, a principal fonte de  $\text{NO}_x$  é o tráfego automóvel (Karim, 1999; MAOT/DGA-UNL, 2001).

Importa referir que nem todos os COVs apresentam a mesma reatividade e influência na formação de  $\text{O}_3$ , destacando-se os alcenos. Tendo isto em consideração, a Diretiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à QA ambiente e a um ar mais limpo na Europa, recomenda a medição de BTEX e de outros COVs igualmente adequados. Dentro do grupo restrito dos BTEX, o m,p-xileno é considerado o que possui maior potencial (Lan e Minh, 2013).

Esta química complexa e não linear é traduzida sumariamente na Figura 2, onde se encontram compiladas as reações mais importantes respeitantes ao ciclo de formação de  $\text{O}_3$  com COVs,  $\text{NO}_x$  e CO.

---

<sup>1</sup> Grosso modo, Indivíduos doentes relativamente aos saudáveis, apresentaram maiores concentrações de 1-butanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, etanol, hexanal, isopreno, entre outros.



**Figura 2** - Representação esquemática do ciclo de formação e degradação de ozono (Adaptado de Monson e Holland, 2001).

Na Figura anterior destaca-se a reação A que representa a fotodissociação do dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ), na presença de luz solar e a comprimentos de onda menores que 424 nm ( $\lambda$ ). O oxigénio elementar (O) resultante desta reação reage com o oxigénio molecular ( $\text{O}_2$ ) resultando na formação de  $\text{O}_3$  troposférico (reação B). M representa  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  ou outras moléculas que podem absorver o excesso de energia, garantindo a estabilização do  $\text{O}_3$ . Este uma vez formado, na ausência de radicais, contribui para a regeneração de  $\text{NO}_2$  através da rápida reação com NO, tal como indica a reação C.

Em ambientes não poluídos, quando o estado estacionário é atingido, a concentração de  $\text{O}_3$  é proporcional ao rácio  $\text{NO}_2/\text{NO}$ . Contudo, em ambientes poluídos, a formação fotoquímica de  $\text{O}_3$  não pode ser explicado apenas através do equilíbrio  $\text{CH}_4\text{-CO-NO}_x$ , devido principalmente à presença de COVs, pelo que o seu ciclo de oxidação perturba o equilíbrio natural  $\text{NO}_x\text{-O}_3$ , permitindo caminhos alternativos para a oxidação de NO e  $\text{NO}_2$ , sem consumo de  $\text{O}_3$ . Assim sendo, durante o dia, os mecanismos de oxidação de COVs, induzidos principalmente pelo radical  $\text{OH}^\cdot$ , levam à produção de radicais  $\text{RO}_2$  tal como se encontra traduzido pela reação D. Estas espécies, por seu turno, são capazes de oxidar óxido de azoto (NO) a  $\text{NO}_2$  (reação E), conduzindo a produção e acumulação de  $\text{O}_3$ . Estes mecanismos explicam as altas concentrações de  $\text{O}_3$  em áreas poluídas (Seinfeld e Pandis, 1998; Pereira *et al.*, 2005; Sportisse, 2010).

A quantidade de  $\text{O}_3$  formada e as suas perdas são balanceadas pela deposição à superfície e pelos mecanismos de formação e destruição fotoquímica (Finlayson-Pitts, 1986; Fuentes *et al.* 2000). Evidências apontam, de igual modo, para a existência de “inputs” de ozono na troposfera

resultantes de intrusões estratosféricas provocadas por fenômenos meteorológicos que levam a descontinuidades de curto prazo no gradiente de temperaturas (Finlayson-Pitts, 1986). Um estudo realizado em Ontário (Canadá) durante o verão, concluiu que 26 % do  $O_3$  presente na média-alta troposfera tinha como origem as referidas intrusões. Relativamente à baixa troposfera e à camada limite, o contributo estimado foi de 10 % e 8 %, respetivamente (He *et al.* 2011).

### 2.3.1 Rácio COV/NO<sub>x</sub>

O rácio COV/NO<sub>x</sub> desempenha um papel preponderante, havendo competição entre estas espécies pelo OH<sup>-</sup>. Consoante este rácio seja mais elevado ou mais baixo, o OH<sup>-</sup> terá maior propensão para reagir com os COVs ou com o NO<sub>x</sub>, respetivamente. A reação entre o OH<sup>-</sup> e o NO<sub>x</sub> resulta na remoção do OH<sup>-</sup> e NO<sub>2</sub> do ciclo de oxidação de COVs, retardando a produção de  $O_3$ . Por outro lado, a reação entre o OH<sup>-</sup> e COVs que proporciona a geração de novos radicais, contribui para a uma maior produção de  $O_3$ . De um modo geral, o aumento da concentração de COVs significa maior formação de  $O_3$  (Seinfeld e Pandis, 1998; Alvim-Ferraz *et al.*, 2006), já o aumento da concentração de NO<sub>x</sub> pode levar a mais ou menos  $O_3$ , dependendo do rácio COV/NO<sub>x</sub>. Assim sendo, a taxa de produção de  $O_3$  não é simplesmente proporcional à quantidade de NO<sub>x</sub>, apesar de que, na maioria da troposfera, à exceção de áreas de fontes intensas de NO<sub>x</sub>, a disponibilidade de NO<sub>x</sub> governa a produção de  $O_3$  (Seinfeld e Pandis, 1998).

Seinfeld e Pandis (1998) defendem ainda que a uma concentração suficientemente baixa de NO<sub>x</sub> ou a um rácio COV/NO<sub>2</sub> suficientemente alto, uma pequena diminuição da concentração de NO<sub>x</sub> poderá favorecer reações peroxi-peroxi, retardando a formação de  $O_3$  devido à diminuição de radicais livres no sistema.

Em ambiente urbano é comum a ocorrência de condições de “escassez” de COVs em que a produção de  $O_3$  fica dependente da concentração de NO<sub>x</sub>. Rácios COV/NO<sub>x</sub> que sejam suficientemente baixos e que retardam a formação de  $O_3$  ocorrem mais frequentemente no centro das cidades e em plumas imediatamente a jusante das fontes de NO<sub>x</sub> na direção do vento (Seinfeld e Pandis, 1998). Conforme o dia avança, as massas de ar afastam-se das áreas poluídas, ocorrendo mudanças no rácio COV/NO<sub>x</sub> provocadas por reações fotoquímicas, processos meteorológicos e por novas emissões. A concentração de NO<sub>x</sub>, devido à maior taxa de oxidação, diminui mais rapidamente que a concentração de COVs fazendo aumentar o rácio mencionado, atingindo-se o pico de  $O_3$  a jusante das fontes.

A influência das emissões de tráfego sobre a evolução da concentração de  $O_3$  é tão importante como a radiação solar (Alvim-Ferraz *et al.*, 2006; Bagieński, 2015). Numa zona urbana, durante o fim-de-semana, resultado do menor volume de tráfego, é frequente observarem-se níveis de  $O_3$  mais elevados devido à menor emissão de NO<sub>x</sub>, resultando num maior rácio COV/NO<sub>x</sub>, tal como se verificou, por exemplo, nas cidades do Porto e de Santiago (Chile) (Alvim-Ferraz *et al.*, 2006; Seguel *et al.*, 2012). O mesmo se confirma, regra geral, em ambientes rurais caracterizados por rácios COV/NO<sub>x</sub> elevados (Seinfeld e Pandis, 1998).

Calfapietra *et al* (2013) consideram zonas com escassez de COVs as que definem o rácio  $\text{COV}/\text{NOx} < 4$ , representando baixos níveis de  $\text{O}_3$ . Definem, igualmente, zonas com elevada emissão de COVs e que reproduzem o rácio  $4 < \text{COV}/\text{NOx} < 15$ , como zonas de elevada produção de  $\text{O}_3$ . De acordo com os mesmos autores, quando as emissões antropogénicas de COVs são elevadas quando comparadas com as emissões de  $\text{NOx}$ , a formação de  $\text{O}_3$  é ainda mais expressiva, à semelhança do que se verifica em Houston (Estados Unidos da América).

Sob o ponto de vista de uma gestão eficiente da QA, a questão-chave passa pelo desenvolvimento de estratégias de controlo de poluição atmosférica com o intuito de reduzir as emissões de COVs e  $\text{NOx}$  (Stockwell e Kuhn, 1998; [URL13]). É ainda importante que, ao invés de se considerar os dois poluentes em simultâneo, se proceda a uma abordagem onde se controla os COVs e os  $\text{NOx}$  individualmente (Ling e Guo, 2014).

### 2.3.2 COVA vs COVB

Na literatura, apesar da escassez de estudos nesse âmbito, e não menosprezando a influência dos Compostos Orgânicos Voláteis Antropogénicos (COVA), é consensual a importância do papel dos Compostos Orgânicos Voláteis Biogénicos (COVB) na formação de  $\text{O}_3$  troposférico (Seinfeld e Pandis, 1998; Tsui *et al.* 2009; Im *et al.*, 2011; Calfapietra *et al.* 2013; Dumanoglu *et al.* 2014) devido ao facto de serem, grosso modo, 3 vezes mais reativos que os COVA (Tsui *et al.* 2009). Os COVB destacam-se por incluir os terpenos, os compostos da família hexenal, o metanol e a acetona (Tsui *et al.*, 2009).

Mais de metade dos COVB emitidos pelas árvores e vegetação são o isopreno, o  $\alpha$ -pineno e o  $\beta$ -pineno. O isopreno é tipicamente emitido por árvores de folha caduca e, por sua vez, o  $\alpha$ -pineno e o  $\beta$ -pineno são emitidos normalmente por coníferas (Seinfeld e Pandis, 1998). A nível técnico e político da gestão urbana, tendo em conta que níveis significativos de emissões de COVB podem limitar consideravelmente o controlo de COVs (Stockwell e Kuhn, 1998), torna-se importante a escolha de espécies de árvores que sejam fracas emissoras de COVs, de modo a reduzir, substancial e indiretamente, a formação de  $\text{O}_3$  (Tsui *et al.*, 2009; Calfapietra *et al.*, 2013).

Os COVB, provenientes principalmente da vegetação, desempenham um papel fundamental nas interações biosfera-atmosfera, sendo considerados fatores-chave das propriedades físicas e químicas do sistema. A relação  $[\text{O}_3]/[\text{COVB}]$  revela-se, deste modo, um bom indicador do risco potencial de poluição por  $\text{O}_3$  troposférico (Calfapietra *et al.*, 2013).

O rácio  $\text{COVB}/\text{COVA}$  é definido caso a caso, sendo dependente das características físicas, económicas, tecnológicas, sociais e da metodologia aplicada em cada estudo, sendo necessária precaução aquando da sua interpretação. Por exemplo, Tsui *et al* (2009) concluíram que as cidades com tráfego automóvel intenso são caracterizadas pelas maiores emissões de COVs de natureza antropogénica.

Entre 2003 e 2009 para a totalidade do território nacional, segundo informações da Agência Portuguesa do Ambiente (APA), a contribuição das emissões biogénicas de Compostos Orgânicos Voláteis Não Metânicos (COVNM) variou entre 60 % a 70 % relativamente ao total das emissões.

Num estudo desenvolvido na República Checa, representativa de forte atividade agrícola foram estimadas e comparadas as emissões de COVA com as emissões de COVB, tendo-se identificado um equilíbrio, sendo que ambas apresentaram níveis de emissão elevados (Zemankova e Brechler, 2010).

Noutros estudos, inventários de emissão permitiram identificar a excedência de COVB num fator de 10:1 relativamente às emissões de COVA, na globalidade do planeta (Seinfeld e Pandis, 1997; Lamb *et al.*, 1987 cit. por Atkinson e Arey, 2003). Im *et al* (2011) através de modelação, concluíram que, em Istambul, as emissões de COVNM são comparáveis às emissões de COVB, em termos de magnitude. Liu *et al* (2010) estimaram emissões de COVB num factor de 1:50, durante o rigoroso inverno de Xangai. Por sua vez, Strong *et al* (2013), através da aplicação de um modelo do tipo lagrangiano, identificaram concentrações de COVA 3 vezes superior às concentrações de COVB, durante um episódio de O<sub>3</sub> decorrido em 2003 no Reino-Unido.

### Capítulo 3. Locais de estudo

O presente estudo foi desenvolvido em duas zonas urbanas, Porto e Aveiro, correspondendo, a cada uma delas, diferentes objetivos e métodos tal como será apresentado com mais pormenor no Capítulo da Metodologia.

A parte substancial do trabalho abrangeu 5 concelhos do Área Metropolitana do Porto (AMP): Gondomar, Maia, Matosinhos, Porto e Vila Nova de Gaia (Figura 3). Ao longo do trabalho, a área relativa a estes concelhos foi designada meramente por Área de Estudo. Devido à dimensão da AMP e a restrições de ordem orçamental, optou-se por privilegiar estes 5, tendo-se excluído os restantes: Arouca, Espinho, Oliveira de Azeméis, Paredes, Póvoa de Varzim, Santa Maria da Feira, Santo Tirso, São João da Madeira, Trofa, Vale de Cambra, Valongo e Vila do Conde.

O trabalho realizado no Porto consistiu no estudo da variabilidade espacial, através de 20 pontos de amostragem distribuídos pela Área de Estudo e o estudo da variabilidade horária, num dos pontos da cidade do Porto com maior intensidade de tráfego (Figura 3; A -  $41^{\circ}09'48.86''N$ ;  $-8^{\circ}35'27.90''O$ ), situado na Avenida Fernão Magalhães. Por sua vez, o trabalho realizado em Aveiro teve como objetivo a avaliação da variabilidade temporal de COVs num ponto singular (Figura 3; B -  $40^{\circ}37'56.49''N$ ;  $-8^{\circ}39'34.62''O$ ) com características de fundo urbano, sob influência de massas de ar marítimas como também se observa na região do Porto.



**Figura 3** - Enquadramento geográfico dos locais de estudo.

### 3.1 Área de Estudo: âmbito geográfico e socioeconómico

Os concelhos da Área de Estudo supracitada são limitados a Oeste pelo oceano Atlântico, são atravessados pelo rio Douro e são dez os concelhos que os delimitam geograficamente:

- Vila do Conde (Norte)
- Trofa (Norte)
- Santo Tirso (Nordeste)
- Valongo (Este)
- Paredes (Este)
- Penafiel (Este)
- Castelo de Paiva (Sudeste)
- Espinho (Sudoeste)
- Santa Maria da Feira (Sul)
- Arouca (Sul)

Relativamente às condições climáticas, a região insere-se na faixa dos climas temperados de influência mediterrânea. Segundo dados da PORDATA, a temperatura média anual (TMA) registada na estação meteorológica do Porto, entre 1993 e 2003 (20 anos), foi de 15.2 °C, aproximadamente. A diferença que se regista entre o mês mais quente e o mês mais frio corresponde, normalmente, a 10 °C. A humidade anual apresenta valores entre 75 % e 80 % e a precipitação média anual (PMA) varia entre 1000 mm e 1200 mm (40 % no Inverno), registando-se mais de 100 dias por ano com precipitação igual ou superior a 1.0 mm. No Inverno a prevalência típica dos Ventos é de Este e Sudeste, associada a uma maior frequência de condições de estabilidade térmica, contribuindo para grandes quantidades de poluentes à medida que estes atravessam toda a região do Porto e se acumulam às massas de ar já contaminadas pelas fontes que se encontram a montante do perímetro urbano. No Verão, os ventos dominantes são de Oeste e Noroeste e, uma vez associados a condições de maior mistura atmosférica devido à radiação solar mais intensa, podem funcionar como “eficazes agentes de limpeza da atmosfera portuense” (Monteiro, 1997).

Na Tabela 2 apresenta-se a distribuição da população residente na Área de Estudo por concelho, segundo o *census* de 2011. Observa-se que o Porto apresenta a maior densidade populacional, sendo mais do dobro das densidades populacionais dos restantes. Os concelhos pertencentes à Área de Estudo totalizam uma área de 487.77 Km<sup>2</sup> e apresentam uma densidade populacional média de 2093 hab.Km<sup>-2</sup>.

**Tabela 2** - Distribuição por concelho da população residente na Área de Estudo.

Concelho	Área (Km <sup>2</sup> )	População residente (hab.)	Densidade populacional (hab.Km <sup>-2</sup> )
<b>Gondomar</b>	131,43	168027	1278
<b>Maia</b>	83,23	135306	1626
<b>Matosinhos</b>	61,91	175478	2834
<b>Porto</b>	41,52	237591	5722
<b>Vila Nova de Gaia</b>	168,68	302295	1792
<b>Total</b>	486.77	1018697	2093

A nível industrial, nos 5 concelhos identificados, ocorrem várias fontes pontuais de poluentes com interesse para o presente trabalho. A Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte (CCDR-N) identifica 3 delas como as mais significativas na região por si abrangida:

- Complexo Industrial da Refinaria de Matosinhos - GALP;
- Siderurgia Nacional da Maia;
- Central de Ciclo Combinado da Tapada do Outeiro, Gondomar – TURBOGÁS;

Outras fontes pontuais são:

- Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto (Baguim do Monte, Gondomar) – LIPOR I;
- Central de Valorização Energética e Aterro Sanitário (Lugar de Crestins, Maia) – LIPOR II;
- Indústria Extrativa (Hulha, Lenhite, Pedra, Areia, Argila, entre outros) e Transformadora (Ex: Têxtil, Alimentar, Madeira, Papel, Equipamentos elétricos, entre outros) [URL7].

Com base em dados da CCDR-N para os anos de 2003, 2005 e 2007, construiu-se a Tabela II.1 presente em anexo, relativa ao histórico emissões de COVNM e NOx provenientes das três fontes pontuais mais significativas. À exceção da TURBOGÁS que apresentou maiores emissões de NOx em 2007 do que em 2003 e 2005, todas as restantes emissões de COVNM e NOx nestas três fontes pontuais foram sempre mais elevadas em 2003 comparativamente a 2005 e 2007.

Para além destas fontes pontuais industriais, o tráfego automóvel é responsável por emitir uma quantidade significativa de poluentes na AMP (Pereira *et al.*, 2005). A Via de Cintura Interna (VCI) assume um papel importantíssimo na articulação e distribuição do tráfego nesta região, com uma média diária de 107 mil veículos a circular e uma taxa superior a 7000 veículos.h<sup>-1</sup>, nas horas de ponta. Esta é uma estrada urbana que atravessa a cidade do Porto, fazendo a ligação entre a ponte da Arrábida (Oeste) e a ponte do Freixo (Este), sendo ponto de passagem de trânsito urbano e de outros veículos que se deslocam entre as principais cidades da AMP, apresentando elevados impactes ambientais e socioeconómicos na região (Barros *et al.*, 2013).



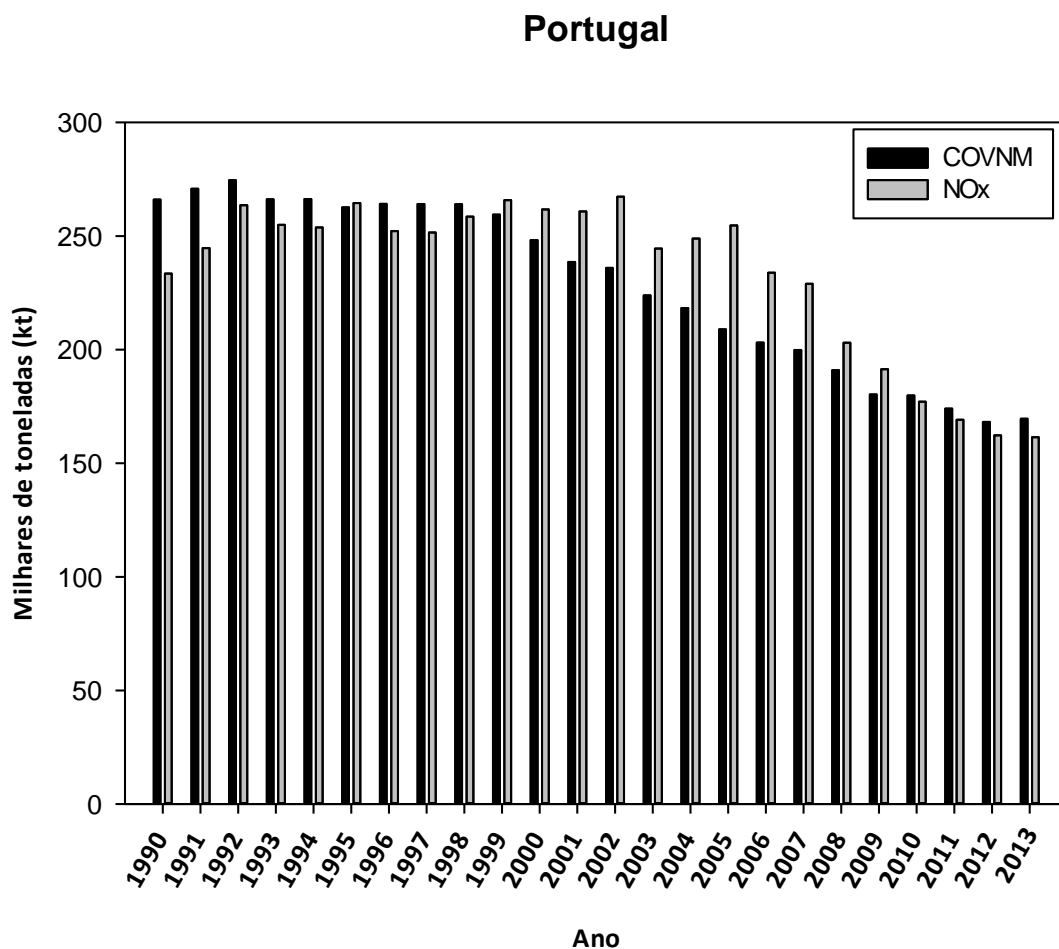
Segundo Fontes e Barros (2009), os movimentos pendulares durante os dias úteis na AMP assumem uma importância particular. Funcionando como o principal centro polarizador de emprego, a cidade do Porto representa mais de um terço dos 3 milhões de viagens que se realizam diariamente. A título de curiosidade, cerca de 250 mil viagens têm como motivo a deslocação para o posto de trabalho, 76 mil são viagens para o local de estudo, 480 mil têm como destino o domicílio e cerca de 350 mil representam outros motivos, designadamente o lazer. Considerando a Área de Estudo, os principais fluxos interconcelhios (casa-trabalho) da população residente empregada são mais significativos entre os concelhos do Porto e de Matosinhos, Vila Nova de Gaia e de Gondomar.

### 3.1.1 Emissões de COVNM e NOx

Dado que as maiores concentrações humanas ocorrem nas cidades, não é de estranhar que as áreas urbanas sejam, ao mesmo tempo, as maiores contribuintes e as grandes lesadas das emissões de poluentes atmosféricos (Sokhi, 2007). Nos tempos atuais, as maiores fontes de poluentes, principalmente nas áreas urbanas, são o tráfego automóvel, a combustão de combustíveis fósseis (produção de energia e processos de aquecimento), os processos industriais, a incineração de resíduos, o tratamento de resíduos e os aterros sanitários ([URL3]; Sokhi, 2007).

Dados do Eurostat e da APA (INERPA) permitiram o levantamento das emissões de COVNM e de NOx, nas últimas duas décadas, para a totalidade do território nacional e para os concelhos pertencentes à Área de Estudo. A nível nacional, as emissões de COVs têm um carácter mais difuso, enquanto ao nível da Área de Estudo as emissões caracterizam-se por um carácter mais pontual, com potencial impacte na QA à escala local e regional.

Para uma melhor análise e compreensão, apresenta-se a Figura 4 que expõe a evolução das emissões antropogénicas em milhares de toneladas (kt) de COVNM e de NOx em Portugal, entre 1990 e 2013. A Tabela 3, por seu turno, expõe para o ano de 2009 as percentagens das emissões antropogénicas de COVNM e de NOx por setor de atividade, para além dos valores absolutos para esse mesmo ano e das emissões *per capita*. Neste ano, as emissões antropogénicas de COVNM e NOx representaram, respetivamente, 30 % e 98 % do total das emissões. Assim sendo, 70 % das emissões de COVNM e 2 % das emissões de NOx foram de natureza biogénica.



**Figura 4** - Evolução das emissões antropogénicas de COVNM e NOx em Portugal em kt (1990-2012).

**Tabela 3** - Emissões antropogénicas globais de COVNM e NOx e sua distribuição por setor de atividade, em Portugal (2009).

Setor	COVNM ≈180kt ≈0.017 t.hab <sup>-1</sup>	NOx ≈191kt ≈0.018 t.hab <sup>-1</sup>
Combustão	17 %	48 %
Emissões fugitivas	10 %	--
Fontes móveis (fora da estrada)	--	6 %
Uso de solventes	36 %	--
Processos industriais	17 %	--
Transportes rodo/ferro	10 %	42 %
Outros	10 %	4 %

Analisando a Figura 4, conclui-se que tem vindo a observar-se uma tendência de decréscimo expressivo das emissões de COVNM em Portugal, mais precisamente 36 % entre 1990 e 2013. Por sua vez, as emissões de NO<sub>x</sub>, consideradas um bom indicador das emissões associadas ao tráfego rodoviário (Barros *et al.*, 2013), apenas começaram a apresentar tendência para diminuir a partir do ano de 2005, sensivelmente. Entre 1990 e 2013 registou-se um decréscimo de, aproximadamente, 31 %.

Tendo em conta os compromissos nacionais para redução de emissões até 2020, definidos pelo primeira emenda ao protocolo de Gotemburgo, em 2012, Portugal é obrigado a reduzir as emissões de COVNM no mínimo em 18 % face aos níveis de emissão de 2005 (~207 kt). Relativamente às emissões de NO<sub>x</sub> (expressas em NO<sub>2</sub>), Portugal vê-se obrigado a uma redução mínima de 36 %, face aos níveis de emissão do mesmo ano de referência (~256 kt). Através da informação disponível, constata-se que em 2013 ambos os poluentes registaram valores de emissão abaixo do objetivo mínimo fixado para 2020.

Em jeito de retrospectiva, a primeira ratificação do protocolo de Gotemburgo, data de 1999, definia como metas para o ano de 2010, 202 kt de COVNM e 260 kt de NO<sub>x</sub>. Já o Decreto-Lei n.º 193/2003, de 22 de Agosto, que transpõe para direito nacional a designada Diretiva Tetos (Diretiva 2001/81/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro) estabeleceu a obrigatoriedade de um programa nacional para a redução das emissões dos NO<sub>x</sub> e COVNM, entre outros poluentes, com vista ao alcance dos objetivos definidos com o Protocolo de Gotemburgo. Este decreto estabeleceu, para 2010, como metas para emissões atmosféricas, os tetos: COVNM=180 kt e NO<sub>x</sub>=250 kt. No ano de 2010, registaram-se valores de emissão próximos de 180 kt de COVNM e 177 kt de NO<sub>x</sub> (Figura 4), em conformidade com as metas definidas pela Diretiva Tetos e com as metas definidas pelo protocolo de Gotemburgo para 2010, por altura da primeira ratificação.

Face ao descrito, é possível concluir que Portugal se encontra no caminho do cumprimento dos objetivos do protocolo de Gotemburgo, no que concerne a estes dois poluentes. A diminuição geral das emissões poder-se-á dever à evolução tecnológica dos veículos rodoviários, à utilização de tintas com teor de solventes mais reduzido [URL2], como também às medidas implementadas ao nível europeu que impõem restrições cada vez mais exigentes relativamente a emissões de poluentes atmosféricos (Diretiva 2008/50/CE).

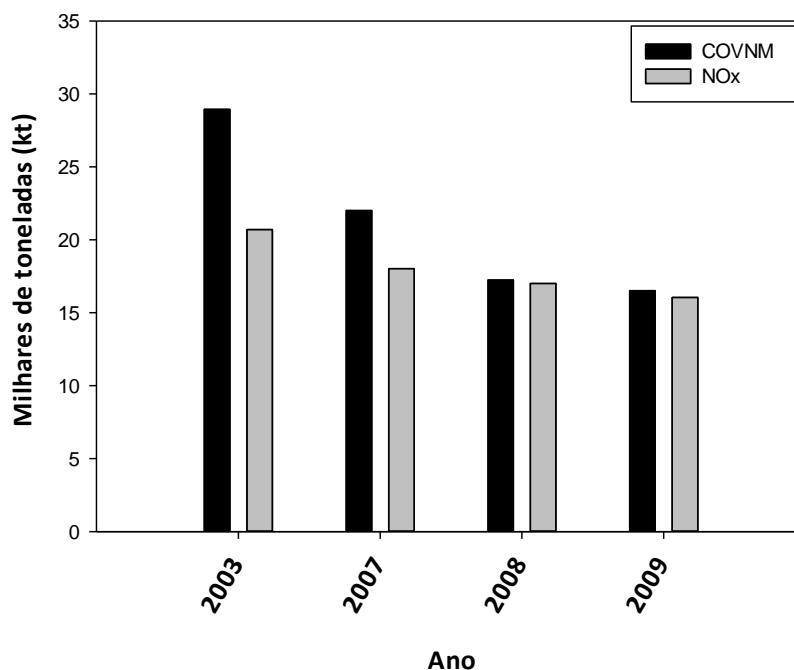
Através da análise à Tabela 3 conclui-se que o uso de solventes foi a atividade com mais peso nas emissões antropogénicas de COVNM (36 %); contudo, também apresentaram grande contributo para este grupo de poluentes, os processos industriais (17 %) bem como os processos de combustão (17 %). São exemplo de processos de combustão, a combustão na indústria, a produção de energia e as pequenas fontes de combustão. O transporte rodoviário e ferroviário, as emissões fugitivas e os setores de atividade inseridas em “Outros” apresentaram, individualmente, um peso aproximado de 10 %. Para as emissões biogénicas (70 %) contribuíram, essencialmente, as emissões provenientes do coberto vegetal e dos fogos florestais.

Relativamente ao NOx, a combustão com peso de 48 % e o transporte rodoviário e ferroviário com peso de 42 % representaram a maioria das emissões deste poluente para a atmosfera. As fontes móveis (fora da estrada) representaram 6 % das emissões e, inseridos na categoria “Outros” (4 %), os processos industriais, as embarcações nacionais e a aviação civil foram as atividades com maior relevância na libertação de NOx para a atmosfera. O peso de apenas 2 % atribuído às fontes naturais, anteriormente mencionado, deveu-se essencialmente às descargas elétricas na atmosfera, às transformações microbianas no solo e aos fogos florestais.

À semelhança do apresentado para Portugal, a Figura 5 expõe o total das emissões antropogénicas em milhares de toneladas (kt) de COVNM e de NOx, para os anos de 2003, 2007, 2008 e 2009, nos 5 concelhos da AMP pertencentes à Área de Estudo. Por seu turno, a Tabela 4 expõe para o ano de 2009 as percentagens das emissões antropogénicas de COVNM e de NOx por setor de atividade, bem como os valores absolutos para esse mesmo ano e as emissões *per capita*. A contribuição das emissões biogénicas de COVNM foi de apenas 8 %, contrastando fortemente com os 70 % relativos ao território nacional, o que se justifica devido à menor área relativa de floresta nesta região. No que diz respeito ao NOx, as emissões antropogénicas representaram 100 % das emissões totais, face à contribuição irrisória das fontes naturais.

Comparando as emissões antropogénicas absolutas de COVNM e NOx (Tabelas 3 e 4) conclui-se que a Área de Estudo contribuiu em 2009, de uma forma geral, para mais de 8 % das emissões ao nível nacional em ambos os casos. Por sua vez, a razão entre as emissões *per capita* na Área de Estudo e no território nacional foi superior a 5, igualmente para os dois poluentes.

## Área de estudo



**Figura 5** - Evolução das emissões antropogênicas de COVNM e NOx na Área de Estudo em kt (2003, 2007, 2008, 2009).

**Tabela 4** - Emissões globais antropogênicas de COVNM e NOx e sua distribuição por setor de atividade, na Área de Estudo (2009).

Setor	COVNM ≈ 17kt ≈ 0.10 t.hab <sup>-1</sup>	NOx ≈ 16kt ≈ 0.09 t.hab <sup>-1</sup>
Combustão	14 %	47 %
Emissões fugitivas	26 %	--
Fontes móveis (fora da estrada)	--	1 %
Uso de solventes	34 %	--
Processos industriais	2 %	--
Transportes rodo/ferro	17 %	45 %
Outros	7 %	7 %

À semelhança do exposto para o território nacional, as emissões de COVNM e NOx na Área de Estudo apresentam tendência para diminuir ao longo dos anos. Face aos dados disponíveis, ocorreu uma redução de 43 % de COVNM entre 2003 e 2009 (Figura 5). Analogamente para NOx conclui-se que, para o mesmo período de tempo, ocorreu uma redução menos expressiva, 22 %, confirmando a tendência dos resultados apresentados por Slezakova *et al* (2011) que, num estudo realizado na

AMP, concluíram que entre 2002 e 2008 as concentrações de NO<sub>x</sub> e NO<sub>2</sub> não sofreram alterações significativas. Relativamente a outros poluentes, igualmente para o período 2002-2008, os mesmos autores concluíram que ocorreu um decréscimo mais significativo de CO, SO<sub>2</sub> e PM<sub>10</sub>, medidos nas estações da rede de QA.

A análise à Tabela 4 que apresenta as emissões antropogénicas de COVNM por setor, permite concluir que as atividades que se destacaram em 2009 foram o uso de solventes (34 %), as emissões fugitivas (26 %), o transporte rodoviário e ferroviário (17 %) bem como os processos de combustão (14 %). Um dos concelhos nacionais que apresenta frequentemente das maiores emissões de COVNM é Matosinhos, pertencente à área em estudo. A Refinaria de Matosinhos aí situada contribui principalmente para o aumento das emissões fugitivas e das emissões provenientes do uso de solventes, mas também das emissões associadas ao transporte rodoviário [URL2].

Em relação ao NO<sub>x</sub>, conclui-se que o transporte rodoviário e ferroviário e os diversos processos de combustão, com pesos equiparáveis, contribuíram para a grande maioria das emissões (92 %) de NO<sub>x</sub>. Inserida em “Outros”, a aviação civil foi em 2009 o setor com maior contributo nas restantes emissões do mesmo poluente.

### 3.1.2 Qualidade do ar na Área de Estudo

Nos 5 concelhos pertencentes à Área de Estudo existem 10 estações de QA, 5 urbanas e 4 suburbanas, destacando-se as seguintes devido à sua proximidade a 6 dos 20 pontos de amostragem:

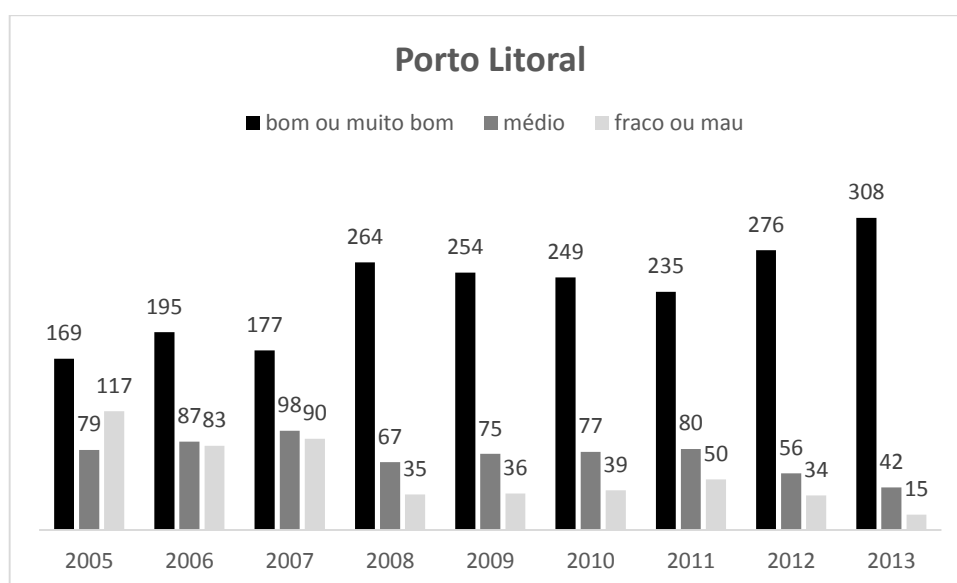
- Estação suburbana de fundo de Custóias (Matosinhos)
- Estação suburbana de fundo de Leça do Balio (Matosinhos)
- Estação suburbana de fundo de Vila Nova da Telha (Maia)
- Estação suburbana industrial de Perafita (Matosinhos)
- Estação urbana de tráfego de Campanhã (Porto)
- Estação urbana de tráfego de Vermoim (Maia)

Encontram-se tabeladas em anexo (Tabela III.1), as excedências ao limiar de informação ao público (LI, 180 µg.m<sup>-3</sup>) e ao limiar de alerta (LA, 240 µg.m<sup>-3</sup>) de ozono nestas estações, entre 1999 a 2013 (Concentração média horária). Desde 2010, sensivelmente, que se tem assistido a uma maior tendência de diminuição das excedências ao LI de ozono e desde 2003 que não se registam excedências ao LA, ano em que a estação suburbana industrial de Perafita registou duas ultrapassagens.

Foram compiladas igualmente em anexo, consoante o que se revelou viável, as médias anuais de NO<sub>2</sub>, entre 2001 e 2013 (Tabela V.2), para estas estações e mais outras estações que se encontram mais distantes dos locais de colocação dos tubos difusores, bem como as médias anuais de benzeno

em duas destas estações (Tabela V.1). Grosso modo, considerando os dados disponíveis e o total das estações, as médias anuais de ambos os poluentes não têm sofrido alterações significativas.

Dados da QualAr permitiram a compilação de Índices da QA (IQAr) relativamente a 5 poluentes: dióxido de Azoto ( $\text{NO}_2$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), material particulado ( $\text{PM}_{10}$ ) e ozono ( $\text{O}_3$ ). Informações sobre as classes e procedimento de cálculo podem ser consultadas na plataforma online em questão. A Figura 6 expõe esses índices de carácter qualitativo, relativos a todas as estações englobadas na zona Porto Litoral. Os números sobre as barras representam o número de dias de cada ano em que se registou o respetivo IQAr: “bom ou muito bom”, “médio” ou “fraco ou mau”.



**Figura 6** - Históricos anuais dos Índices de Qualidade do Ar no Porto Litoral.

Após uma breve análise à Figura 6 é possível concluir que, genericamente, a QA na região em causa tem vindo a melhorar desde 2005, sendo que o número de dias com índice “médio” e “fraco ou mau” têm vindo a diminuir relativamente ao número de dias rotulados com o índice “bom ou muito bom”. Relatórios anuais da CCDR-N concluíram que na zona Porto Litoral os poluentes que são responsáveis pelos dias com pior classificação são as  $\text{PM}_{10}$ , apesar do  $\text{O}_3$  também apresentar uma contribuição relevante. De uma forma geral os dias de Inverno apresentam as piores classificações devido, sobretudo, às condições de fraca dispersão atmosférica e ao aquecimento doméstico, bem como os dias de Verão que se caracterizam pelas condições de intensa atividade fotoquímica e pela maior frequência de fogos florestais [URL14].

De um ponto de vista geral, os dois tipos de fontes de poluentes típicos da região do Porto, industrial e de tráfego, explicam a potencial degradação da QA. Considerando a cidade do Porto, que apresenta a maior densidade populacional da Área de Estudo, esta é afetada externamente por grandes emissões industriais e por grandes fluxos de tráfego. Mais para o interior da cidade

ocorrem pequenas emissões industriais resultado de inúmeras fontes dispersas e grandes fluxos de tráfego representativos do grande número de pequenas vias de circulação (Monteiro, 1997).

Um estudo realizado por Fontes e Barros (2009), com recurso a modelação para a avaliação da exposição por benzeno na AMP, identificou que a máxima exposição ocorria no concelho do Porto, seguido do concelho de Gondomar. Os concelhos de Espinho, Póvoa de Varzim e Vila do Conde, não pertencentes à Área de Estudo, apresentaram os valores mais baixos de exposição.

Relativamente ao ozono, Pereira *et al* (2005) afirmaram que a média máxima octo-horária deste na cidade do Porto era bastante elevada quando comparada com outras cidades Europeias, representando um motivo de preocupação. As excedências de ozono, principalmente durante os meses de Verão, em áreas urbanas como a AMP eram alarmantes antes de 2005, segundo os mesmos autores.

Ao nível de todo o território nacional, entre os períodos 2000-2004 e 2005-2009, ocorreu um acréscimo de aproximadamente 58 % das excedências horárias de ozono ao LI (Almeida *et al.*, 2011), tendência que também se verificou na Área de Estudo (Tabela III.1 em anexo). Este acréscimo poderá ser justificado devido ao aumento das estações de monitorização e também devido ao maior número de fogos florestais (Almeida *et al.*, 2011). Não obstante, torna-se necessário continuar a proceder à redução das emissões de precursores de ozono. À imagem da Europa, esta redução passa principalmente pela redução das emissões de NOx provenientes do transporte rodoviário bem como das emissões de COVs provenientes da indústria em geral.

São poucos os estudos que têm sido realizados em Portugal tendo como objetivo avaliar a associação entre a exposição a ozono e os efeitos na saúde. Um estudo realizado por Almeida *et al* (2011) é um deles e o único a associar o impacto sobre a mortalidade. Os autores, em concordância com estudos realizados noutras cidades europeias, analisaram a associação entre a exposição a ozono a curto prazo e a mortalidade diária na cidade do Porto durante o Verão, tendo concluído que existe uma associação evidente e significativa entre os níveis de ozono, bem como de PM<sub>10</sub>, e a mortalidade não acidental provocada por doenças cardiovasculares<sup>2</sup>.

### 3.2 Aveiro: Descrição e justificação do local de amostragem

O trabalho realizado em Aveiro correspondeu a um único ponto de amostragem, localizado a Oeste do *campus* académico da Universidade de Aveiro e próximo ao Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO). A escolha deste local deveu-se, por um lado, a condicionamentos logísticos e, por outro, à proximidade do local usado no âmbito do Projeto CLICURB para medição de fluxos de CO<sub>2</sub> e de vapor de água (Verdemilho -40°36'59.35"N; -8°39'03.53"O).

---

<sup>2</sup> As doenças cardiovasculares foram responsáveis por, aproximadamente, 33 % das mortes provocadas por problemas respiratórios, durante o período de estudo.

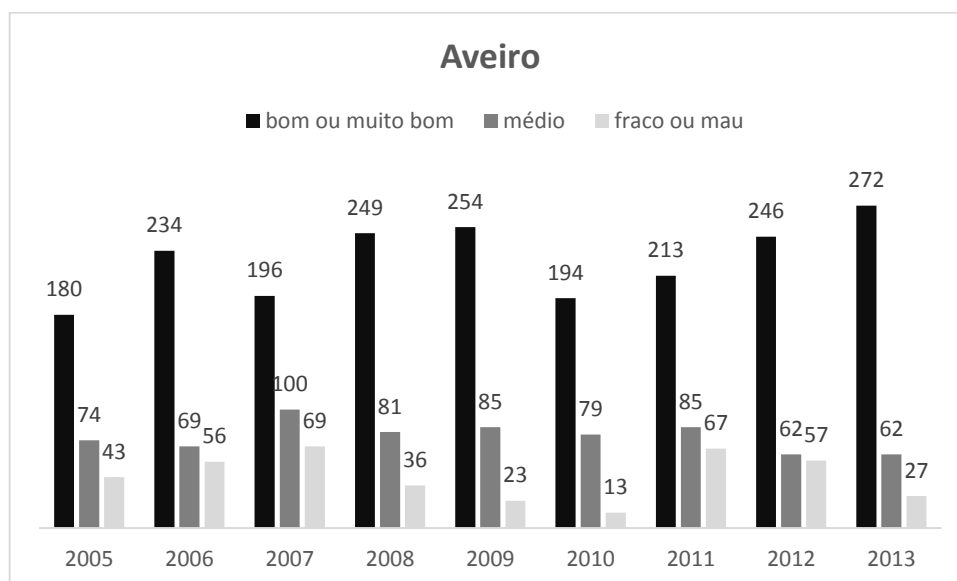


Tipicamente, a TMA da região de Aveiro é de 15 °C sendo que, normalmente, são mais elevadas nos meses de Junho, Julho e Agosto. A PMA varia entre 1000 e 1100 mm, com mínimos de pluviosidade nos meses de Verão. Os ventos verificam-se durante todo o ano com predominância de Noroeste durante a Primavera e Verão e de Noroeste e Norte durante o Outono e Inverno. Devido à proximidade ao Oceano, à Ria de Aveiro e à evaporação que aí ocorre permanentemente, a humidade do ar apresenta, habitualmente, percentagens bastante elevadas, compreendidas entre 79 % e 88 % [URL15].

Segundo informações do último *census* de 2011, a população residente no município de Aveiro rondava os 78278 indivíduos com a densidade populacional de 396.2 hab.Km<sup>-2</sup> [URL9].

### 3.2.1 Qualidade do ar em Aveiro

À semelhança do que foi realizado para a região do Porto Litoral, apresenta-se na Figura 7 a evolução dos IQAr em Aveiro, resultantes dos dados registados pela estação urbana de tráfego de Aveiro e pela estação suburbana de fundo de Ílhavo. O facto de só existirem estas duas estações poderá ser insuficiente para a obtenção de informações mais representativas da realidade.



**Figura 7** - Históricos anuais dos Índices de Qualidade do Ar em Aveiro.

Atendendo a esta informação conclui-se que, desde 2011, a QA em Aveiro tem vindo a apresentar somente uma ligeira tendência de melhoria. Na totalidade destes anos, de um modo geral, para cada dia com índice “médio” ou “fraco ou mau” verificaram-se dois dias com índice “bom ou muito bom”. A partir dos relatórios anuais da CCDR do Centro (CCDR-C) verifica-se que as PM<sub>10</sub> são os poluentes que contribuem para índices de menor qualidade [URL16].

## Capítulo 4. Metodologia

Na presente Dissertação foram aplicados dois métodos distintos por medição da concentração de COVs, um designado por método passivo e outro por método ativo. O método passivo foi aplicado apenas na Área de Estudo descrita no Capítulo anterior. Com características distintas, o método ativo foi realizado no ponto urbano de tráfego na cidade do Porto e no ponto urbano de fundo em Aveiro.

### 4.1 Método passivo

#### 4.1.1 Preparação das campanhas

O principal objetivo deste método passivo consistiu no estudo da caracterização e variabilidade espacial de COVs na Área de Estudo. Com vista a alcançar este mesmo objetivo procedeu-se às seguintes etapas de execução do trabalho:

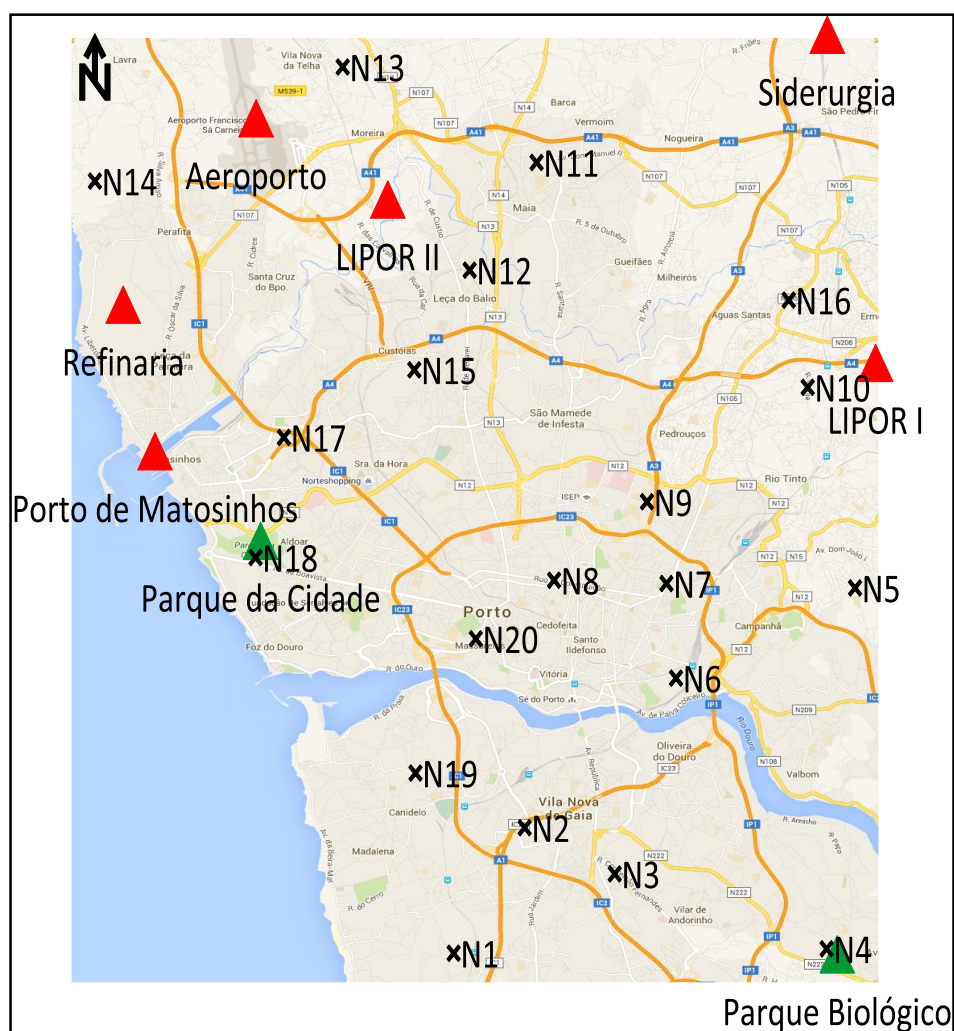
- i. Delimitação da Área de Estudo, isto é, dos 5 concelhos pertencentes à AMP;
- ii. Escolha preliminar de 20 pontos de amostragem, abrangendo todos os concelhos da Área de Estudo, privilegiando-se a proximidade a estações de QA e tendo por base inicial uma malha regular;
- iii. Análise espacial dos locais com recurso a imagens de satélite;
- iv. Saída de campo para confirmação da viabilidade de colocação dos amostradores no terreno e contatos junto de proprietários (públicos e privados) para obtenção de autorizações para a afixação;
- v. Escolha dos períodos de amostragem, tendo em consideração as condições meteorológicas previstas;
- vi. Saída de campo com vista a colocação dos tubos difusores, fazendo uso de uma folha de registo de modo a identificar o número de cada ponto, o nome da rua, o concelho, as coordenadas, a altura e a hora de colocação;
- vii. Registo das condições meteorológicas durante o período de exposição: temperatura média diária do ar, direção predominante do vento e precipitação;
- viii. Saída de campo com vista à recolha dos tubos difusores, fazendo registo da hora de remoção, da presença potencial de gotículas de água junto ao filtro difusor e colocação de uma etiqueta com o número do ponto e nome da rua;
- ix. Armazenamento dos tubos em local fresco e escuro;
- x. Preenchimento da ficha de monitorização com vista os objetivos específicos pretendidos para a análise;
- xi. Envio dos dispositivos para análise laboratorial;
- xii. Receção, tratamento e discussão dos dados;

Foram realizadas duas campanhas de amostragem passiva na Área de Estudo, intervaladas em quase 3 meses, a primeira no início do período primaveril e a segunda na 3ª e 4ª semana do período estival.

- **Primeira campanha:** 20 de Março a 27 de Março de 2015 (7 dias);
- **Segunda campanha:** 17 de Junho a 2 de Julho de 2015 (15 dias).

#### 4.1.2 Pontos de amostragem

Na definição dos pontos de amostragem, aplicou-se sensivelmente uma malha regular de 13.5 x 17 ( $\approx 230$ ) Km<sup>2</sup>. A Figura 8 apresenta os 20 pontos de amostragem para além de fontes pontuais mais significativas.



**Figura 8** - Distribuição espacial dos pontos de amostragem (X), fontes pontuais (Δ encarnado) e de zonas verdes (Δ verde).

Os mesmos pontos de amostragem foram distribuídos pelos 5 concelhos da Área de Estudo, tal como se verifica na Tabela 5.

**Tabela 5** - Distribuição dos tubos difusores por concelhos.

Concelho	N.º de pontos
Gondomar	2
Maia	3
Matosinhos	4
Porto	6
Vila Nova de Gaia	5
<b>Total</b>	<b>20</b>

Na Figura 9 apresentam-se imagens de alguns locais de colocação de tubos difusores. Na Tabela 6 encontram-se os dados de identificação dos 20 pontos de amostragem comuns a ambas as campanhas passivas e os 5 pontos onde se colocaram duplicados na segunda delas (a negrito e sublinhado). As coordenadas dos pontos e os tempos de amostragem podem ser consultados em anexo (Tabela IV.1).



**Figura 9** - Imagens de alguns locais e de estruturas de colocação dos tubos difusores.

**Tabela 6** - Síntese informativa dos pontos da rede de amostragem passiva.

N.º do Ponto	Rua/Local (Concelho)	Estações contíguas
1	Rua do Castro (Vila Nova de Gaia)	--
2	Proximidade ao Gaia <i>Shopping</i> (Rua sem nome, Vila Nova de Gaia)	--
3	Rua D. Dinis (Vila Nova de Gaia)	--
<u>4</u>	Parque Biológico (Vila Nova de Gaia)	--
5	Travessa das Cruzes (Gondomar)	--
6	Travessa da Formiga (Porto)	--
<u>7</u>	Avenida Fernão Magalhães (Porto)	Estação urbana de tráfego de Campanhã
8	Rua da Constituição (Porto)	--
<u>9</u>	Rua D. Frei Vicente da Soledade e Castro (Porto)	--
10	Rua do Penouço (Gondomar)	--
11	Avenida D. Manuel II (Maia)	Estação urbana de tráfego de Vermoim
12	Alameda D. Manuel Martins (Matosinhos)	Estação suburbana de fundo de Leça do Balio
13	Rua da Vila Moreira de Cónegos (Maia)	Estação suburbana de fundo de Vila Nova da Telha
<u>14</u>	Rua do Meco (Matosinhos)	Estação suburbana industrial de Perafita
15	Rua de São Gens (Matosinhos)	Estação suburbana de fundo de Custóias
16	Travessa D. Maria Faria (Maia)	--
17	Rua da Seara (Matosinhos)	--
18	Parque da cidade (Porto)	--
19	Rua de Bustes (Vila Nova de Gaia)	--
<u>20</u>	Largo do Cruzinho (Porto)	--

#### 4.1.3 Técnica de amostragem e método de análise

A técnica de amostragem passiva utilizada para a análise de COVs na Área de Estudo recorreu ao uso de tubos difusores (*Gradko International Ltd*). Estes consistem em tubos adsorventes em aço inoxidável de 9 cm de altura e 0.5 cm de largura, preenchidos por um polímero sólido adsorvente (*Tenax-TA*) e protegidos por tampas em bronze em cada uma das extremidades, sendo estas cruciais na preservação da amostra. A não necessidade de energia que possibilita a sua aplicação em qualquer tipo de terreno sem grandes restrições, o tamanho reduzido e o baixo investimento inicial comparativamente aos métodos automáticos conferem a este tipo de amostragem uma mais-valia quando se pretende uma cobertura com elevada resolução espacial. A principal limitação

prende-se com uma maior incerteza e baixa resposta para tempos de exposição de curta duração, assim sendo, são normalmente recomendados tempos de exposição superiores a uma semana.

Antes de colocar cada passivo em exposição, uma das extremidades foi retirada e no seu sítio foi encaixado um difusor em alumínio. Uma vez terminada a campanha de amostragem, foi retirado esse difusor e recolocada a tampa em bronze. As instruções de uso dos tubos difusores encontram-se de forma detalhada em anexo (Figura VII.1).

A amostragem passiva ocorre através de difusão molecular. Durante esse processo os compostos movem-se segundo o gradiente de concentração, ou seja, da concentração mais elevada no ar ambiente para a menos elevada no interior do tubo onde se encontra o adsorvente. Devido a esta adsorção, a baixa concentração no tubo é mantida e, deste modo, a difusão é contínua. A velocidade a que os compostos se movem no interior do tubo é designada por taxa de adsorção, sendo útil nos cálculos efetuados na análise às amostras.

Embora inicialmente estivesse prevista a realização de todas as análises no laboratório do CESAM associado ao DAO (campanhas passivas e ativas), problemas surgidos com a instalação de desadsorção térmica e a falta de resposta por parte das empresas representantes dos equipamentos, levou a que se tivesse que recorrer a serviços externos para análise dos diversos tubos de amostragem de COVs, respeitantes às 3 campanhas realizadas no Porto. Deste modo, após a amostragem e recolha, os tubos difusores foram enviados para os laboratórios da *Gradko* (Londres), ficando à responsabilidade desta a análise das amostras que consistiram na identificação e quantificação de BTEX e de outros COVs por cromatografia gasosa (GC) com detetor de espectrometria de massa (MS)<sup>3</sup>. Atendendo aos custos envolvidos na análise de COVs, foi necessário reduzir o número de compostos a identificar e quantificar. Na primeira campanha passiva foi adquirido o serviço relativo à quantificação dos 10 compostos mais abundantes onde se incluíram os BTEX e o  $\alpha$ -pineno. Na segunda campanha passiva, por sua vez, foi possível alargar a quantificação a 15 compostos, contemplando igualmente os BTEX e o  $\alpha$ -pineno.

## 4.2 Método ativo

### 4.2.1 Porto

De modo a permitir o estudo da variabilidade temporal, realizaram-se 24 amostragens ativas, com recurso a uma bomba, durante os dias 2 e 3 de Julho de 2015 junto à estação urbana de tráfego de Campanhã, localizada na Avenida Fernão Magalhães, na cidade do Porto, correspondente ao ponto n.º 7 da amostragem passiva (Figura 8 e Tabela 6). Neste método utilizaram-se tubos com adsorvente idênticos àqueles utilizados no método passivo e foi usado um caudal de amostragem de 30 ml.min<sup>-1</sup>, dentro dos valores recomendados pelo fabricante.

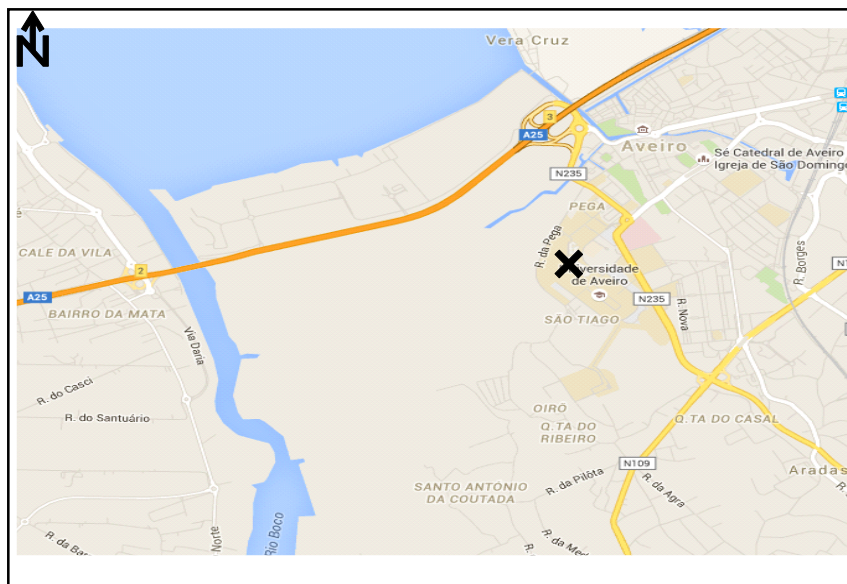
---

<sup>3</sup> Aplicação do método GLM 13

As amostragens tiveram início às 10h00 do dia 2 de Julho e terminaram às 18h30 do dia 3 de Julho. A amostragem seguiu, rigorosamente, os passos que podem ser consultados na Tabela IV.2 em anexo. À semelhança do método passivo, os tubos utilizados seguiram para os laboratórios da *Gradko*, com vista a sua análise nas mesmas condições. Neste caso foi pedido que se realizasse a quantificação de BTEX e de outros 5 COVs mais abundantes.

### 4.2.2 Aveiro

Igualmente para permitir o estudo da variabilidade temporal foram realizadas 58 amostragens ativas no ponto singular apresentado na Figura 10. Este ponto caracteriza-se por se inserir dentro de uma zona urbana de fundo, no próprio *campus* académico da Universidade de Aveiro, tal como foi referido anteriormente no Capítulo dedicado aos locais de estudo.



**Figura 10 - Ponto de amostragem de Aveiro (X).**

As amostragens foram realizadas entre o dia 23 de junho e o dia 3 de Setembro do ano de 2015, a 4 metros de altura com maior incidência num horário laboral ( $\approx 9h00-19h00$ ).

Seguidamente será abordado o método analítico utilizado, descrito o procedimento laboratorial adotado, apresentado o tratamento dos dados e as condições de calibração e cálculo de concentrações.

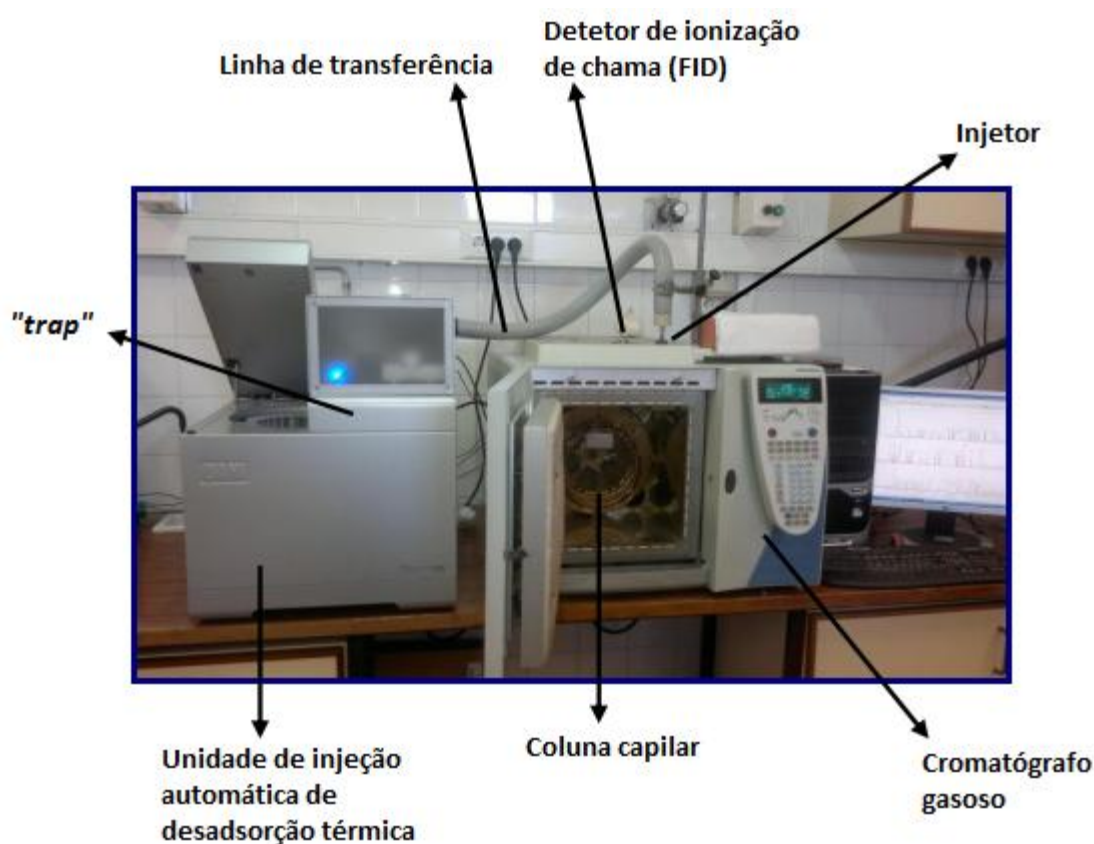
#### 4.2.2.1 Método analítico: Cromatografía gasosa (GC)

Somente as amostras de Aveiro foram possíveis analisar através de cromatografia gasosa (GC) no laboratório associado do CESAM. Para o efeito, recorreu-se a uma unidade de injeção automática



de desadsorção térmica (TD, *DANI – Master Thermal Desorber*) acoplado a um cromatógrafo de gás (GC, *Thermo Scientific – Trace GC ULTRA*) com detetor de ionização de chama (FID). Ao longo deste trabalho, de modo a simplificar a designação deste sistema, o mesmo foi mencionado unicamente por TD-GC-FID (Figura 11).

A GC é um método analítico que possibilita a separação dos componentes presentes numa amostra, fornecendo um output sob a forma de um espectro designado por cromatograma. Este método é útil como suporte à análise qualitativa e quantitativa dos constituintes de uma determinada atmosfera. O sistema existente no laboratório consiste na amostragem e concentração de COVs por adsorção seguida de injeção imediata no GC, o que permite a minimização de interferências devido a alterações na composição da amostra durante este passo.

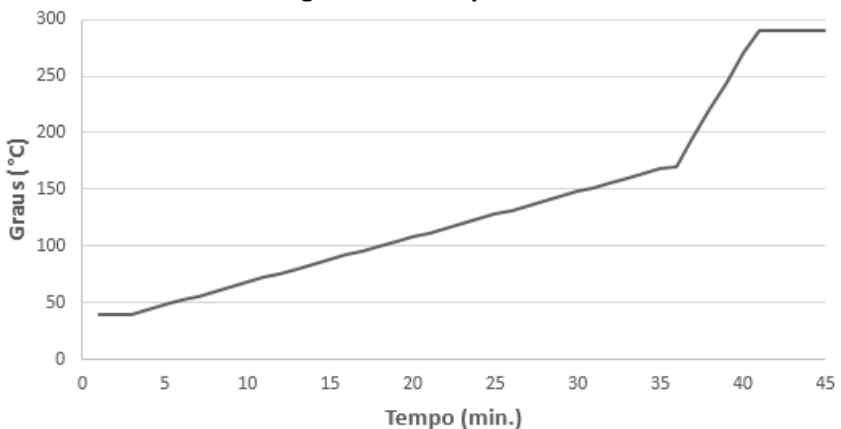
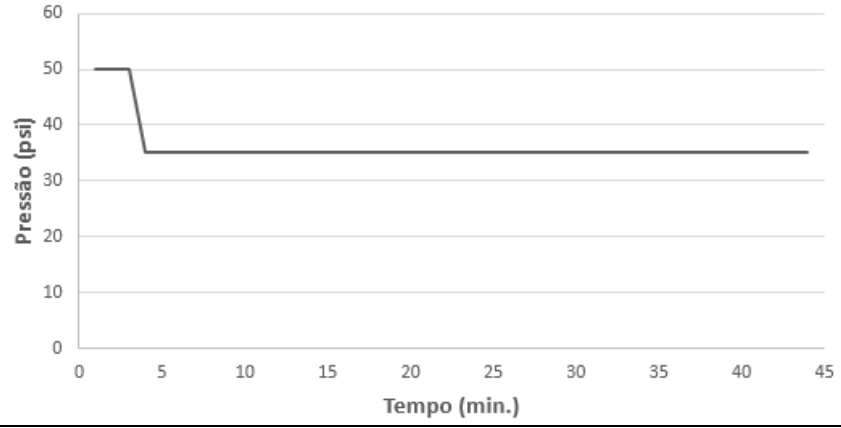


**Figura 11** - Ilustração do sistema TD-GC-FID.

Após a resolução dos problemas técnicos existentes entre o TD e o GC, os quais se arrastaram de Outubro de 2014 a Junho de 2015, foram realizados vários testes com diferentes programas de temperatura e pressão e fazendo variar as condições de *Split* e *Splitless*. Por fim, foi selecionado um método que possibilitaria melhores condições de separação dos compostos amostrados, com temperaturas e pressão configuradas e a funcionar em modo *Split*, tal como se apresenta na Tabela 7.

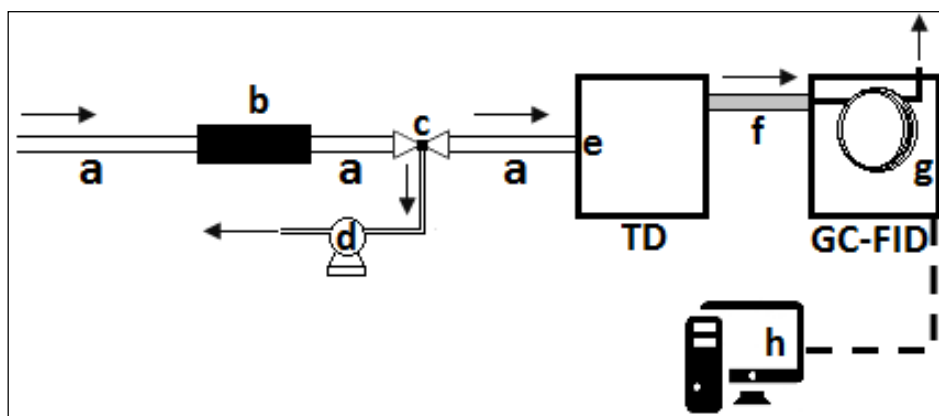


**Tabela 7** - Parâmetros operacionais do sistema TD-GC-FID.

Componente do sistema	Parâmetros operacionais
<b>Unidade de injeção automática de desadsorção térmica (TD)</b>	Tempo de amostragem: <b>30 min</b> Caudal de amostragem: <b>50 mL.min<sup>-1</sup></b> Volume: <b>1500 mL</b> (30 min x 50 mL.min <sup>-1</sup> ) Temperatura de desadsorção do trap: <b>5°C</b> Tempo de desadsorção do trap: <b>3 min</b> Temperatura da linha de transferência <b>250°C</b>
<b>Cromatógrafo de gás (GC)</b>	Dimensões da coluna capilar: <b>50 m × 0.20 mm × 0.50 mm</b> Gás de arraste: <b>Hélio</b> Modo: <b>Split</b> Rácio: <b>12</b> Caudal: <b>10 mL.min<sup>-1</sup></b> Temperatura do injetor: <b>250°C</b>
<p style="text-align: center;"><b>Programa de temperaturas</b></p>  <p style="text-align: center;"><b>Programa de pressões</b></p> 	
<b>Detetor de ionização de chama (FID)</b>	Temperatura do detetor: <b>280°C</b> Gases de combustão: <b>Ar K e H<sub>2</sub></b>

#### 4.2.2.2 Procedimento laboratorial

O sistema de amostragem e análise é constituído por uma linha em Teflon,  $\phi = \frac{1}{4}$  inch (Figura 12-a), com ligação ao exterior, por onde é conduzido o ar a amostrar até à entrada do TD (Figura 12-e). Antes de ligar o tubo ao TD é colocado outro tubo,  $L \approx 20$  cm, preenchido com carbonato de potássio usado para a remoção de água que poderia interferir na análise (Figura 12-b). É realizada ainda uma ligação a uma válvula de 3 vias que permite a purga da linha de Teflon entre amostragens (Figura 12-c), com o auxílio de uma bomba de vácuo (Figura 12-d). A amostragem propriamente dita é iniciada com auxílio do programa *TD Manager*® [*TD Manager 2.3 (ou superior) Copyright © DANI Instruments S.p.A*] que possibilita a definição de vários parâmetros operacionais, entre os quais, o tempo de recolha (min) e o caudal de amostragem ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ), conforme o volume que se pretende analisar.



**Figura 12** - Ilustração do procedimento laboratorial.

Durante o tempo de amostragem, o volume de ar recolhido é pré-concentrado a 5 °C num *trap* de quartzo preenchido por *Tenax-TA 60-80 mesh* e, no fim desta etapa, o *trap* é rapidamente aquecido até 280 °C durante 3 minutos permitindo a desadsorção dos compostos aí presentes.

Os compostos, com auxílio do gás hélio designado por gás de arraste, são movidos através da linha de transferência mantida a 280 °C (Figura 12-f), passando por um injetor onde ocorre separação da amostra (*Split*), até à coluna capilar existente no GC (Figura 12-g).

É importante ter em consideração que, de um modo geral, no momento do *Split*, os solutos com peso molecular mais baixo são perdidos preferencialmente para aqueles com pesos moleculares mais elevados (Skoog, 1996).

Uma vez na coluna capilar o volume de amostra remanescente no sistema continua a ser arrastado por um fluxo de hélio sendo os seus componentes separados por ordem decrescente de volatilidade. Esta separação é conseguida através do programa de temperaturas aplicado à coluna

capilar do GC, recorrendo ao programa *Xcalibur*® [*Xcalibur 2.0.7 Copyright © Thermo Fisher Scientific Inc., 1998-2007*].

Os diferentes componentes são detetados pelo FID que envia de seguida a variação de sinal amplificada a um sistema de aquisição de dados do programa *Xcalibur*® (Figura 12-h), permitindo posteriormente o tratamento e análise dos cromatogramas (*outup*).

Logo após o término do programa de temperaturas da coluna é iniciado o seu arrefecimento, permitindo deste modo um novo ciclo TD-GC-FID.

#### 4.2.2.3 Tratamento dos dados

Com a aquisição dos cromatogramas, tornou-se exequível o tratamento dos dados disponíveis. O primeiro passo prendeu-se com a identificação dos picos correspondentes aos compostos que se pretendiam estudar. Essa identificação foi conseguida através da comparação do tempo de retenção (TR) de um dado composto da amostra com os TR apresentados por gases puros conhecidos. O TR corresponde ao tempo que decorre entre a injeção na coluna capilar e a separação de cada um dos componentes que, na prática, ocorre no ponto de sinal máximo de cada pico.

O TR pode ser útil na diferenciação entre alguns compostos, no entanto, não é totalmente fiável na identificação de um composto em específico pelo que para uma dada coluna capilar podem ocorrer compostos que coeluem. A experiência permite concluir que amostras que apresentam TR muito diferentes, nas mesmas condições operacionais, são seguramente de compostos diferentes. Em contrapartida, TR semelhantes indicam apenas uma possibilidade de ser a mesma substância. Desta forma, devido aos eventuais erros de interpretação, o processo de análise revela-se bastante minucioso.

Após a identificação dos picos procedeu-se ao cálculo da concentração de cada composto, tal como é exposto no ponto seguinte.

#### 4.2.2.4 Calibração e cálculo das concentrações

O procedimento de análise de padrões foi análogo ao descrito para as amostras. Neste caso uma garrafa é ligada por um tubo de Teflon a uma união de 3 vias (Tê) antes da entrada no TD. Uma das saídas é ligada ao TD e a outra a um caudalímetro que, em calibração, deve apresentar um caudal 5 vezes superior ao caudal de amostragem.

A calibração do sistema foi realizada com recurso a garrafas pressurizadas que contêm uma mistura de COVs de concentração conhecida, em azoto. Foram usadas 2 garrafas, A e B, com as seguintes misturas e concentrações certificadas:

- A. benzeno (18,8 ppbmol); tolueno (19,2 ppbmol); m-xileno (18,6 ppbmol); p-xileno (19,5 ppbmol); o-xileno (20,0 ppbmol); isopreno (20,6 ppbmol);  $\alpha$ -pineno (19,4 ppbmol); azoto (balanceada).
- B. benzeno (9,5 ppbmol); tolueno (9,7 ppbmol); etilbenzeno (10,0 ppbmol); m-xileno (10,1 ppbmol); o-xileno (9,8 ppbmol); azoto (balanceada).

Sabendo a concentração de cada COV nas garrafas, facilmente se obtém a massa injetada ( $MI_i$ , ng) no sistema TD-GC-FID, através do seguinte cálculo:

$$MI_i \text{ (ng)} = C_i \times PM_i \times (10^{-9} / V_{molar}) \times V_i \times 10^9 \text{ (Eq. 1);}$$

Sendo:

$MI_i$ : massa injetada de  $i$  (ng);

$C_i$ : concentração de  $i$  na garrafa de padrão (ppbmol);

$PM_i$ : peso molecular de  $i$  ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ );

$V_{molar}$ : volume molar de um gás às condições de pressão e temperatura normais ( $= 24 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ );

$V_i$ : volume da amostra que contém  $i$  (mL). Volumes utilizados de padrão: 150, 300, 500, 600, 1200 e 1500 mL.

A partir da  $MI_i$  e da área integrada ( $A_i$ ), foram construídas as respetivas retas de calibração para benzeno, tolueno, m,p-xileno e o-xileno (Tabela 8). O declive da reta ( $m$ ) dá-nos a sensibilidade do método de cada composto. A  $A_i$  foi calculada através das ferramentas de cálculo fornecidas no programa Xcalibur®, que permite a integração numérica do respetivo pico. No caso particular do m,p-xileno, visto que a coluna usada não permite a sua separação, a sensibilidade e a concentração foram calculadas quando os 2 compostos estão presentes, considerando a massa total injetada e a área dos 2 picos sobrepostos.

**Tabela 8** - Características das retas de calibração.

Composto	Declive da reta ( $m$ ) Sensibilidade	Coefficiente de correlação ( $ r $ ) entre $MI_i$ e $A_i$ .
benzeno	103751	0.99
tolueno	99151	0.99
m,p-xileno	89817	0.99
o-xileno	90248	0.99
média	<u>95742</u>	

Concluída esta parte foi possível determinar a  $MI$  (ng) de cada composto nas 58 amostras, dividindo a área obtida na integração pela sensibilidade:

$$MI_i \text{ (ng)} = A_i / \text{Sensibilidade} \text{ (Eq. 2);}$$

Para o benzeno, tolueno, m,p-xileno e o-xileno presentes nas amostras, foi utilizada a respetiva sensibilidade do padrão, ou seja, o declive da reta ( $m$ ). Para os restantes compostos foi utilizado o valor da sensibilidade média.

Por fim, calculou-se a concentração ( $C_i$ , ppb) recorrendo novamente à Eq.1.

**Nota:** Os padrões, na sua grande maioria, apresentaram desvios médios entre réplicas inferiores a 15 %.

## Capítulo 5. Resultados e discussão

O presente Capítulo expõe, primeiramente, os resultados das duas campanhas passivas (Área de Estudo) e a análise da distribuição espacial. De seguida são apresentados, individualmente, os resultados das duas campanhas ativas (Porto e Aveiro) e realizada a discussão da distribuição temporal. Concluída esta primeira parte, são identificadas e interpretadas as correlações entre BTEX seguindo-se uma análise aos rácios calculados a partir das concentrações obtidas. No final, apresenta-se o cálculo da Concentração Equivalente em Propileno (PEC) de modo a avaliar o impacte de cada COV na formação de ozono à superfície.

O etilbenzeno esteve sistematicamente abaixo do limite de quantificação em todas as campanhas realizadas, à exceção da campanha ativa de Aveiro. Contudo, este foi identificado em apenas 28 % das amostragens totais efetivadas no sistema TD-GC-FID. Por esta razão, e em contraste com a grande predominância dos restantes BTEX, decidiu-se excluí-lo pelo que tornaria a interpretação dos dados pouco rigorosa.

A presente discussão incidiu principalmente nos compostos pertencentes ao grupo BTEX, atendendo ao facto de que estes foram quantificados em todas ou em grande parte das amostras. Outras espécies de COVs foram discutidas apenas de forma pontual, dada a irregularidade da informação disponível. A Tabela 9 compila essas espécies com maior relevância nas campanhas, à exceção da campanha ativa de Aveiro. Esta escolha foi realizada com base na frequência (*N*) de cada uma na totalidade das amostras, de modo a haver maior representatividade.

Informa-se ainda para o facto de que parte da concentração de benzaldeído encontrada nas amostras, entre outros compostos não representados, como o ácido acético, decanal, nonanal, entre outros, poderem ser subprodutos da reação do *Tenax-TA* dos tubos difusores com o ozono presente no ar.

**Tabela 9** - Gamas de concentração ( $C_{min}$ - $C_{max}$ ), em ppb, de outros COVs mais abundantes nas campanhas passivas e ativas.

Composto	Gama de concentrações ( $C_{min}$ - $C_{max}$ ppb)		
	1ª Campanha passiva ( $N_{total}=20$ )	2ª Campanha passiva ( $N_{total}=19$ )	Campanha ativa (Porto) ( $N_{total}=24$ )
benzaldeído	1.2-2.2 ( $N=7$ )	0.37-2.06 ( $N=16$ )	1.71-5.55 ( $N=10$ )
2-metilpentano	1.24-5.86 ( $N=7$ )	--	--
ciclohexadecano	--	0.27-51.29 ( $N=18$ )	1.04-59.06 ( $N=18$ )
dietilftalato	--	0.56-8.46 ( $N=16$ )	0.89-17.78 ( $N=11$ )
2-etilhexilsalicilato	--	0.34-4.16 ( $N=12$ )	--
heptadecano	--	0.48-10.97 ( $N=12$ )	0.82-8.85 ( $N=7$ )
octadecanal	--	0.69-7.65 ( $N=9$ )	0.55-9.5 ( $N=9$ )
ácido benzoico	--	0.54-6.88 ( $N=18$ )	--
anidrido fenilmaleico	--	0.64-1.18 ( $N=10$ )	--
miristato de Isopropila	--	--	0.99-4.17 ( $N=8$ )
2,5-ciclohexadieno- 1,4-diona, 2,5- difetil	0.76-18.37 ( $N=9$ )	2.37-37.45 ( $N=18$ )	0.79-6.84 ( $N=8$ )

Na segunda campanha passiva, como foi descrito anteriormente, foram realizados 5 pontos duplicados para efeitos de controlo, tendo-se observado desvios médios entre réplicas inferiores a 10 %, com exceção de dois casos em que o desvio foi superior a esse valor. Importa ainda assinalar que ambos os tubos difusores do ponto duplo n.º 20 - Largo do Cruzinho (Porto) foram extraviados.

Os dados meteorológicos das campanhas realizadas na Área de Estudo foram fornecidos pela Estação Meteorológica DAVIS (modelo *Vantage Pro2™*, Davis Instruments Corp., Califórnia, EUA), localizada na rua da Constituição na cidade do Porto. Consultaram-se, igualmente, as plataformas digitais *accuweather* e do Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA) para aferir as condições meteorológicas durante os meses da campanha ativa realizada em Aveiro.

## 5.1 Campanha passiva: concentração e variabilidade espacial de COVs

Na primeira campanha, os tubos difusores distribuídos pelos 20 pontos na Área de Estudo perfizeram 157 horas de exposição (média aproximada). Durante este tempo de exposição registaram-se períodos de céu muito nublado com algumas abertas e aguaceiros fracos. As temperaturas máximas e mínimas registadas foram de 21.7 °C e 5.8 °C, respetivamente, e a

temperatura média diária foi de 12.3 °C. A direção predominante do vento foi de Este e Sudeste e a sua velocidade média diária foi de, aproximadamente, 3.8 m.s<sup>-1</sup>.

Por sua vez, na segunda campanha, os tubos difusores distribuídos pelos mesmos pontos (5 locais em duplicado), totalizaram 359 horas de exposição (média aproximada). À semelhança da primeira campanha, durante a segunda campanha registaram-se raros períodos de chuva fraca. As temperaturas máximas e mínimas registadas foram de 34.0 °C e 10.0 °C, respetivamente, e a temperatura média diária foi de 18.6 °C. Os ventos caracterizaram-se por serem fracos a moderados com direção predominante de Noroeste e com velocidade média diária de 3.3 m.s<sup>-1</sup>, em aproximação.

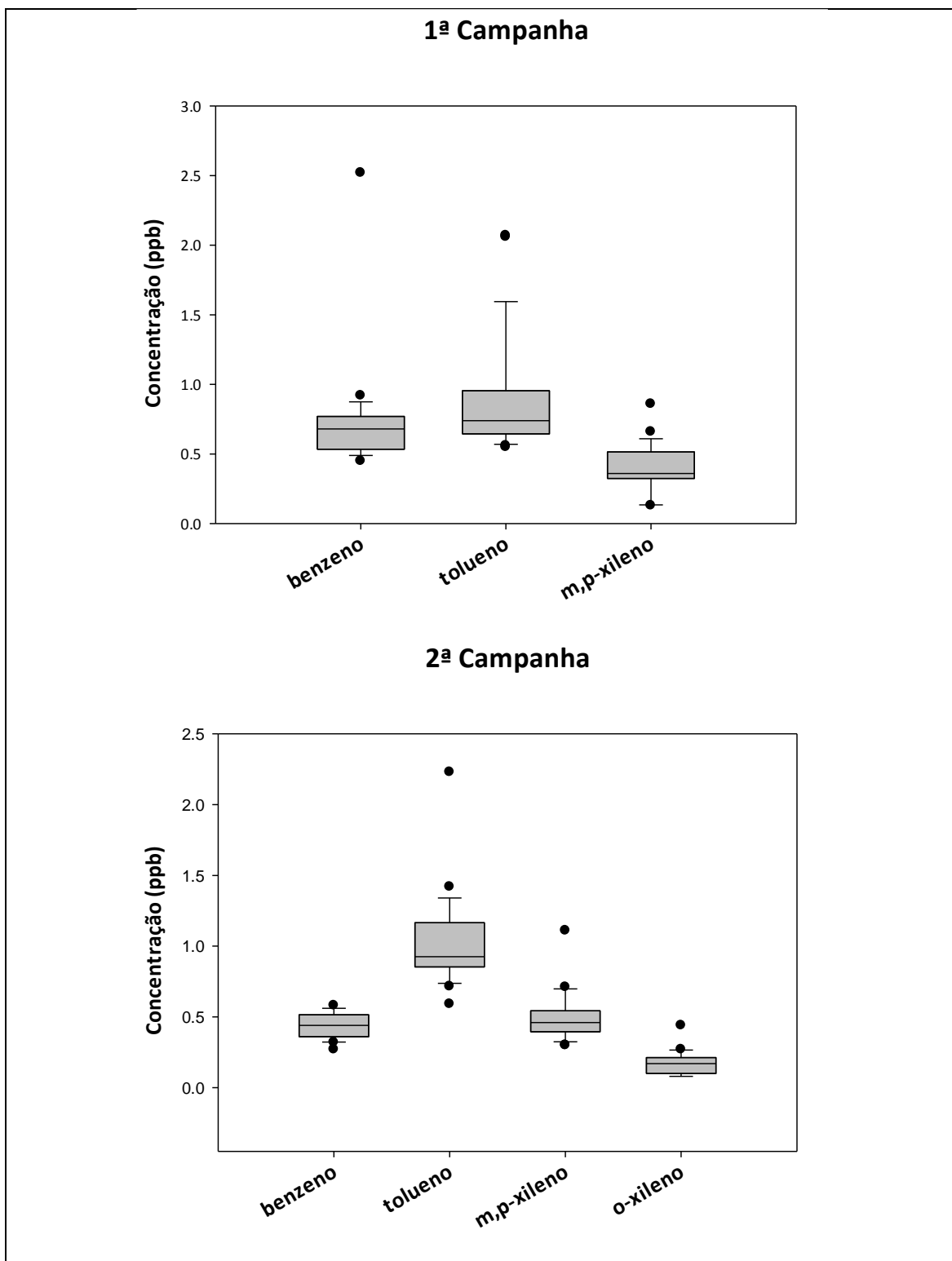
Na Tabela 10, para ambas as campanhas de amostragem realizadas pelo método passivo, encontram-se compiladas as concentrações médias ( $\bar{x}$ ) de BTEX e o respetivo desvio padrão ( $\sigma$ ). Todos os compostos tabelados foram quantificados em todas as amostras ( $N_{total}$ ). Com vista a análise comparativa das concentrações construíram-se, com auxílio do programa *SigmaPlot 9.0* [Systat Software, Inc.], os *boxplots* para cada um dos BTEX detetados (Figura 13), onde se podem identificar vários parâmetros estatísticos: mediana, percentis, *outliers* (extremos).

Fazendo uso do programa *Surfer 10* [Copyright© 1993-2011, Golden Software, Inc.], por interpolação *Kriging*, construíram-se os mapas de dispersão, através de isolinhas, representados na Figura 14 (BTEX individuais) e na Figura 15 (total BTEX), que permitem e facilitam a análise da distribuição espacial.

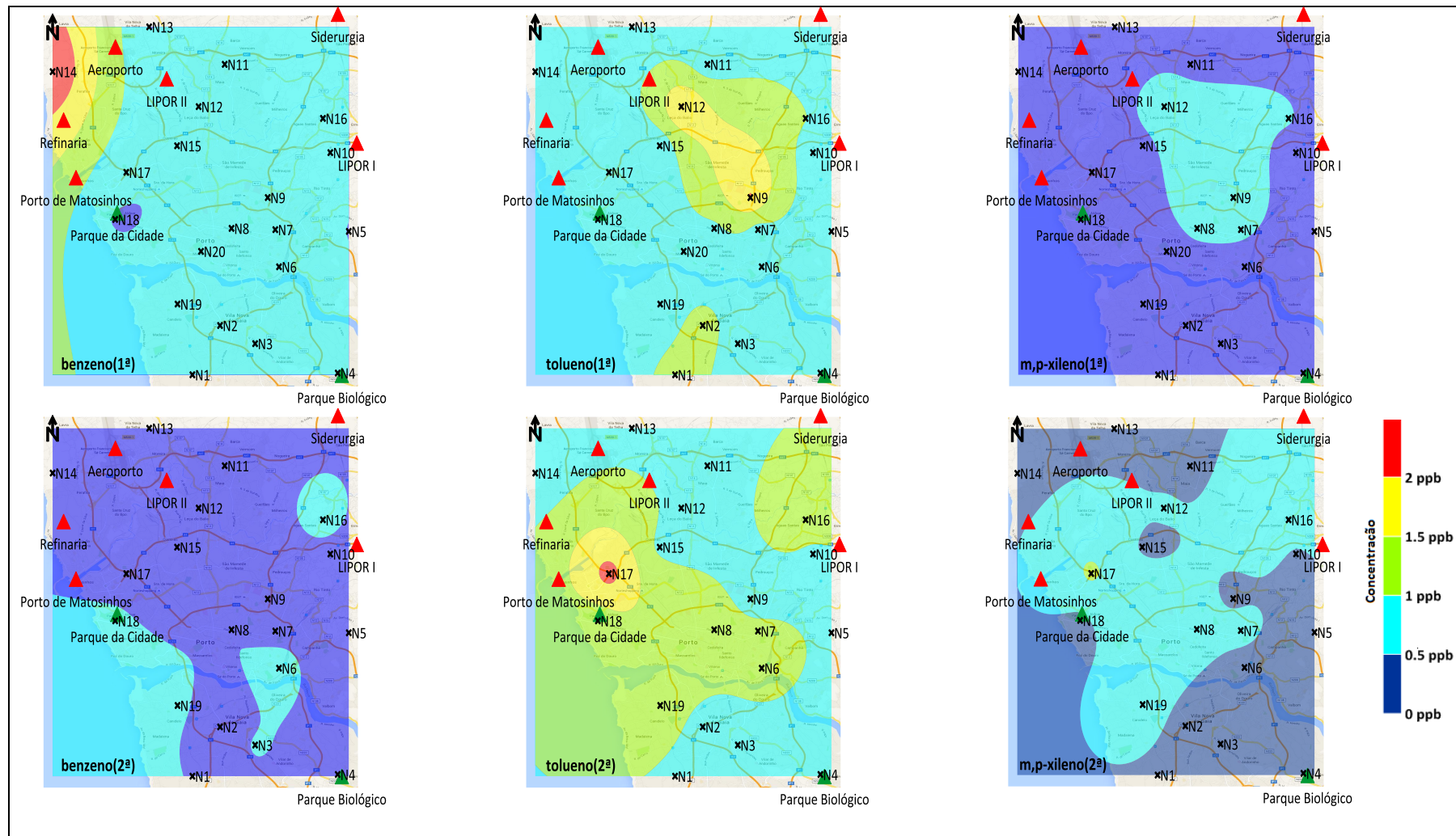
**Tabela 10** - Concentrações médias ( $\bar{x}$ ), em ppb, de BTEX e respetivos desvios padrão ( $\sigma$ ) das campanhas passivas da Área de Estudo.

	<b>Campanha passiva</b>	<b>benzeno (B)</b>	<b>tolueno (T)</b>	<b>m,p-xileno (m,p-X)</b>	<b>o-xileno (o-X)</b>
<b>1ª</b>	$\bar{x} \pm \sigma$ ( $N_{total}=20$ )	0.75±0.21	0.90±0.29	0.40±0.13	--
<b>2ª</b>	$\bar{x} \pm \sigma$ ( $N_{total}=19$ )	0.44±0.08	1.03±0.23	0.50±0.12	0.18±0.06

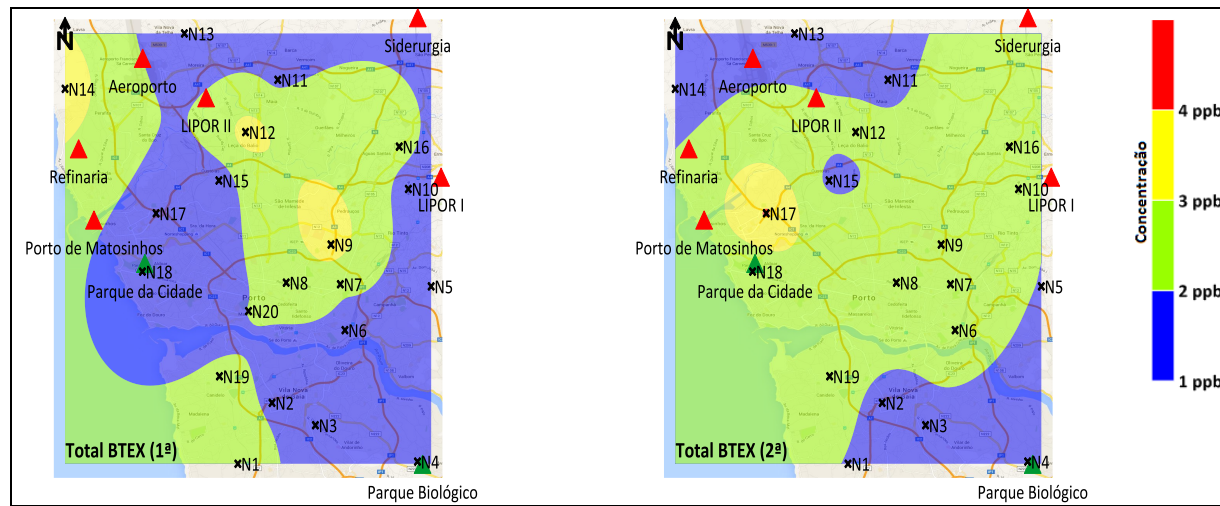




**Figura 13** - Boxplots das concentrações de BTEX das campanhas passivas da Área de Estudo.



**Figura 14** - Distribuição das concentrações de benzeno (esquerda), tolueno (centro) e m,p-xileno (direita), na primeira (em cima) e na segunda (em baixo) campanha passiva.



**Figura 15** - Distribuição das concentrações totais de BTEX, na primeira (esquerda) e na segunda (direita) campanha passiva.

Constata-se na Tabela 10 que as concentrações médias de tolueno e de m,p-xileno apresentaram valores similares nas duas campanhas e, no caso do benzeno, observou-se uma diferença maior de 0.31 ppb (0.75-0.44) entre a primeira e a segunda campanha. Este valor de benzeno mais elevado insere-se dentro da gama de valores obtidos noutros estudos desenvolvidos em áreas urbanas, suburbanas e urbanas industriais (Wang *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2002; Parra *et al.*, 2008; Cheng *et al.*, 1997), que podem ser consultados, entre outros, na Tabela I.1 (Anexo).

O o-xileno, por sua vez, foi identificado apenas na campanha realizada no Verão com uma concentração média mais baixa de 0.18 ppb. É interessante verificar que ambas as campanhas apresentaram resultados muito idênticos relativamente à concentração média total de BTEX, 2.05 e 2.15 ppb, respetivamente.

Um estudo realizado numa comunidade urbana de Dunkerque (França), registou durante o Inverno concentrações idênticas de tolueno, m,p-xileno, de o-xileno e, sobretudo em relação à segunda campanha, de benzeno. Por seu turno, no mesmo estudo durante a campanha de Verão, apesar de se terem registado concentrações aproximadas de benzeno, especialmente face à segunda campanha, as concentrações de tolueno, m,p-xileno, e o-xileno, foram cerca de 3 vezes inferiores (Roukos *et al.*, 2009). Outros estudos similares realizados noutras cidades por todo o mundo, nas últimas duas décadas, também obtiveram resultados muito diferentes em relação às concentrações de BTEX (Hansen e Palmgren, 1996; Cheng *et al.*, 1997; Muezzinoglu *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2002; Parra *et al.*, 2008), tendo-se verificado, de forma geral, concentrações entre 2 vezes até 40 vezes superiores.

Através da Figura 13 conclui-se que o tolueno é o BTEX que apresenta maior diversidade de concentrações sendo que 50 % destas estão compreendidas entre 0.65 e 0.92 ppb (primeira campanha) e entre 0.86 e 1.16 ppb (segunda campanha), com um expressivo enviesamento à direita em ambos os casos, isto é, os dados estão mais concentrados na parte inferior do que na parte superior (distribuição assimétrica positiva). Como se verifica na Tabela 10, bem como nos mapas de dispersão (Figura 14), o tolueno é, de resto, o composto que apresenta maiores concentrações nas duas campanhas, tal como tem sido reportado para outras áreas urbanas (Begerow *et al.*, 1996; Muezzinoglu *et al.*, 2001; Simon *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2010; entre outros)

Na primeira campanha, os outliers superiores identificados para o tolueno (2.07 ppb) e m,p-xileno (0.86 ppb), ocorreram no ponto n.º 12 - Alameda D. Manuel Martins (Matosinhos), localizado a sensivelmente 2 Km da LIPOR II (Noroeste), e a 0.50 Km da estrada nacional N13 (Este) e do Centro Empresarial Lionesa onde existe um centro de manutenção automóvel. Outro outlier para o tolueno (2.06 ppb), sobreposto na Figura 13, foi medido no ponto n.º 9 - Rua D. Frei Vicente da Soledade e Castro (Porto) junto à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), sendo uma zona caracterizada pelo grande fluxo de tráfego e por episódios frequentes de congestionamento nas horas de ponta. Outro pormenor que importa realçar foi a construção, mesmo ao lado, do Parque da Quinta de Lamas que no término da segunda campanha já estaria inaugurado. Esta obra implicou a movimentação frequente de máquinas industriais e a conseqüente escavação do solo.

Relativamente aos outros compostos identificados no início do Capítulo (Tabela 9), importa referir que os picos de 2,5-ciclohexadieno-1,4-diona, 2,5-difenil (18.37 ppb) e de 2-metilpentano (5.86 ppb), fortemente relacionado com as exaustões de tráfego automóvel (Kungskulniti e Edgerton, 2003), também foram medidos junto à FEUP (ponto n.º 9) no mesmo período primaveril. O pico de benzaldeído (2.2 ppb) foi observado no ponto n.º 7 - Avenida Fernão Magalhães (Porto), no mesmo local da campanha ativa do Porto, tendo-se medido, contudo, concentrações idênticas no ponto n.º 8 - Rua da Constituição (Porto) (1.94 ppb) e no ponto n.º 19 - Rua de Bustes (V.N Gaia) (2.04 ppb), três pontos que se caracterizam pela grande influência do tráfego. Este poluente, que pode resultar da degradação fotoquímica do tolueno na atmosfera e que, por si só, já ocorreria naturalmente no ambiente, já foi também identificado em fontes antropogénicas, das quais se destacam, entre muitas outras, as emissões de queima de biomassa, aterros sanitários e incineradoras, indústria química e emissões de tráfego automóvel [URL11].

Por sua vez, o outlier superior de benzeno (2.52 ppb;  $\approx 8.20 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) foi relativo ao ponto n.º 14 - Rua do Meco (Matosinhos) onde se localiza a estação suburbana industrial de Perafita (Matosinhos), situada a aproximadamente 1.3 Km da Refinaria de Matosinhos (Sudoeste) e a 5 Km da LIPOR II (Este). Foram também medidos neste ponto, e unicamente aqui, acetofenona (5.55 ppb) e benzenoacetaldeído (5.46 ppb), não representados na Tabela 9.

O Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro, estabelece para o benzeno, e apenas para este, o valor limite (VL) de  $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ , média anual, para a proteção da saúde humana. Apesar da concentração de benzeno na estação de Perafita ter sido superior ao VL, uma média de base semanal não reflete uma média de base anual. Dados da QualAr, que se encontram compilados na Tabela V.1 em anexo, mostram a tendência anual desta estação e de uma outra estação suburbana<sup>4</sup>, permitindo concluir que as concentrações de benzeno têm-se revelado abaixo do limite estipulado no Decreto-Lei supracitado. Conclui-se, portanto, com alguma segurança, que esta concentração elevada não passou de um caso esporádico. Reforçando esta ideia, todos os outros pontos de amostragem da primeira campanha, bem como todos os da segunda campanha obtiveram concentrações de benzeno inferiores a  $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ .

Embora o tolueno, etilbenzeno e xilenos não sejam alvo de qualquer regulamentação, a WHO estabelece valores guia que podem ser consultados na Tabela VI.1 em anexo. As concentrações observadas em todos os pontos do presente estudo ficaram bastante abaixo desses valores.

Através da análise dos mapas de dispersão da primeira campanha (Figura 14 e 15), verificou-se que a direção predominante do vento de Este e Sudeste, parece ter contribuído para as maiores concentrações de BTEX, com a exceção do benzeno, nas zonas mais a Nordeste da Área de Estudo e, particularmente, na proximidade dos pontos n.º 12 e n.º 9 atrás mencionados.

Na segunda campanha, os *outliers* superiores de tolueno (2.23 ppb), m,p-xileno (1.11 ppb) e orto-xileno (0.44 ppb) (Figura 13), bem como as concentrações de ciclohexadecano (51.29 ppb), dietilftalato (8.46 ppb), heptadecano (10.97 ppb), octadecanal (7.65 ppb), ácido benzoico (6.88

<sup>4</sup> Estação suburbana de fundo de Custóias

ppb) e de (36.6 ppb) (Tabela 19), ocorreram todas no ponto n.º 17- Rua da Seara (Matosinhos), localizado a aproximadamente 1 km do Porto de Matosinhos (Noroeste) e muito próximo da denominada Instalação de Matosinhos<sup>5</sup> (Noroeste). Para além destas duas referências, e da proximidade à Refinaria de Matosinhos, o local de amostragem sofre ainda influência direta de duas importantes vias de tráfego, A4 e IC1, pelas quais é circundado.

Observando os mapas de dispersão da segunda campanha (Figura 14 e 15), verificou-se ainda que a direção do vento, predominantemente de Noroeste, parece ter influenciado na maior acumulação, sobretudo de tolueno e m,p-xileno, nas zonas mais a Oeste da Área de Estudo e particularmente neste ponto (n.º 17). De resto, este foi o único local a ter uma concentração de BTEX superior a 4 ppb em ambas as campanhas. Massas de ar provenientes de vários locais identificados, onde ocorrem fontes pontuais de poluentes, com destaque para a Refinaria de Matosinhos e vias de tráfego, aparentam ter contribuído, significativamente, para as concentrações observadas.

Outro aspeto a frisar prendeu-se com a reduzida velocidade média do vento nas duas campanhas que pode ter contribuído para uma baixa dispersão dos poluentes. Por sua vez, a avaliar pelas temperaturas médias, a segunda campanha foi caracterizada possivelmente por uma maior instabilidade atmosférica e, conseqüentemente, por uma maior mistura vertical de poluentes.

## 5.2 Campanha ativa

### 5.2.1 Concentração e variabilidade temporal de COVs no Porto

Durante a campanha ativa realizada nos dias 2 e 3 de Julho, quinta-feira e sexta-feira, junto à estação urbana de tráfego de Campanhã na Avenida Fernão Magalhães no Porto, registou-se, uma temperatura máxima de 22 °C para ambos os dias, mínima de 14 °C e 16 °C respetivamente, e uma temperatura média de 19 °C. A intensidade dos ventos variou de fraca a moderada, a direção foi predominantemente de Noroeste e registou-se uma velocidade média próxima de 3 m.s<sup>-1</sup>. Durante estes dois dias a taxa média de tráfego situou-se nos 1080 veículos.h<sup>-1(6)</sup>, com mínimos durante o período noturno.

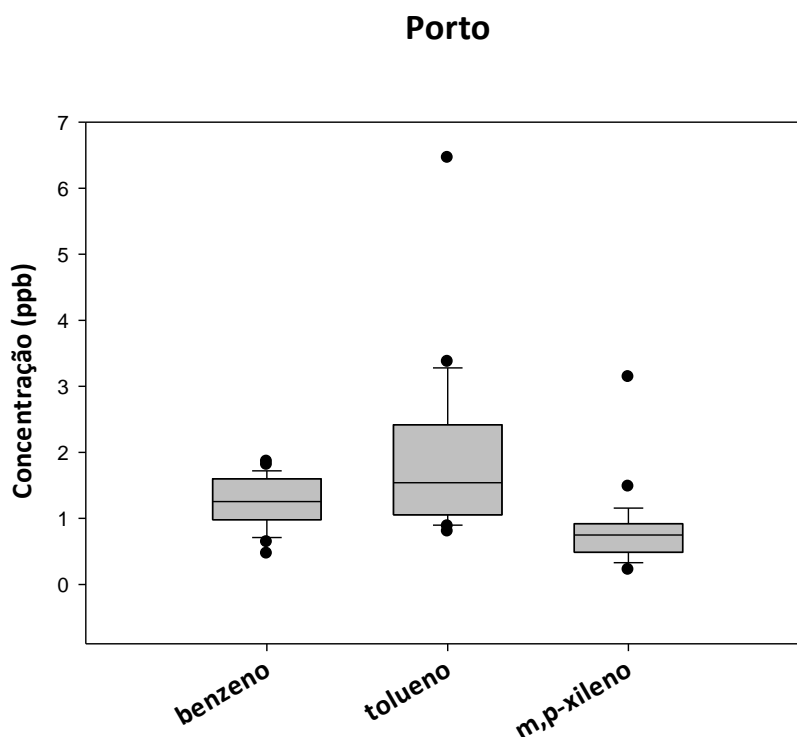
Na Tabela 11 compilaram-se as concentrações médias de BTEX, o respetivo desvio padrão e as concentrações máximas e mínimas observadas para esta campanha. Todos os compostos foram sempre quantificados nas 24 amostras. A Figura 16, por sua vez, expõe os *boxplots* para cada um dos BTEX detetados.

<sup>5</sup> Parque de armazenagem de produtos combustíveis e de armazenagem e fabricação de produtos betuminosos da CEPSA.

<sup>6</sup> Segundo dados do Grupo de Emissões, Modelação e Alterações Climáticas (GEMAC) – Departamento de Ambiente e Ordenamento (Universidade de Aveiro).

**Tabela 11** - Concentrações médias ( $\bar{x}$ ), em ppb, de BTEX e respectivos desvios padrão ( $\sigma$ ) da campanha ativa do Porto.

Campanha ativa - Porto	benzeno (B)	tolueno (T)	m,p-xileno (m,p-X)	o-xileno (o-X)
$\bar{x} \pm \sigma$ ( $N_{total}=24$ )	1.24 $\pm$ 0.33	1.97 $\pm$ 0.86	0.81 $\pm$ 0.34	--
$C_{m\acute{a}x}$	1.86	6.46	3.14	--
$C_{m\acute{i}n}$	0.47	0.8	0.22	--

**Figura 16** - Boxplots das concentrações de BTEX da campanha ativa do Porto.

Analisando a informação disponível, conclui-se que a média total de BTEX durante os dois dias foi ligeiramente superior a 4 ppb, ou seja, aproximadamente o dobro das médias obtidas nas campanhas passivas. Os pontos n.º 9 e n.º 12, da primeira campanha passiva, e o ponto n.º 17, da segunda campanha passiva, previamente identificados como pontos críticos, foram os únicos que apresentaram concentrações médias de BTEX próximos de 4 ppb.

As massas de ar mais frescas como consequência da grande proximidade à fonte de exaustão poderão ser a principal justificação para esta concentração média. O tolueno, afora um ou outro caso, apresentou sempre maiores concentrações que o benzeno e m,p-xileno, por esta ordem. As concentrações médias obtidas para estes compostos, 1.24, 1.97 e 0.81 ppb, respetivamente, foram muito idênticas às obtidas num estudo realizado no Rio de Janeiro (Brasil) num local com grande fluxo de tráfego automóvel (Custódio *et al.*, 2010). Em contrapartida, observa-se uma grande

disparidade relativamente a outros estudos realizados em pontos urbanos com forte influência de tráfego, onde se referem concentrações de benzeno até 14 vezes superiores, de tolueno até 20 vezes superiores e de m,p-xileno até 30 vezes superiores (Hansen e Palmgren, 1996; Yassaa *et al.*, 2006; Lan e Minh, 2013; ver Tabela I.1 - Anexo). Na “Campanha para avaliação da qualidade do ar em Portugal – cidades de média dimensão” registaram-se em pontos de tráfego, grosso modo, concentrações de tolueno da mesma ordem de grandeza da concentração média obtida no presente estudo e concentrações de benzeno cerca de 2 vezes inferiores, em média (MAOT/DGA-UNL, 2001).

A partir da Figura 16, conclui-se que o tolueno foi o composto que registou a maior amplitude de concentrações, sendo que 50 % delas se situam entre 1.07 e 2.38 ppb com enviesamento à direita. Seguiu-se o benzeno (1.00 a 1.59 ppb) e, por fim, o m,p-xileno (0.49 a 0.91 ppb). Na mesma Figura, ambos os *outliers* superiores mais relevantes de tolueno (6.46 ppb) e de m,p-xileno (3.14 ppb), ocorreram entre as 7h30 e as 8h30 do dia 3 de Julho. De resto, as concentrações mais elevadas destes poluentes foram registadas nos dois dias na parte da manhã.

O benzeno ultrapassou o VL de  $5 \mu\text{g.m}^{-3}$  (média anual) por 7 vezes nas 24 amostragens realizadas, havendo tendência para concentrações mais elevadas durante as horas de ponta de manhã e ao fim da tarde. A mediana foi de 1.26 ppb ( $\approx 4.10 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) e 50 % das concentrações de benzeno estiveram compreendidas entre, aproximadamente, 1.00 e 1.60 ppb ( $\approx 3.25$  e  $5.21 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) (Figura 16).

Tal como exposto previamente, foram identificados outros compostos para além dos BTEX (Tabela 10). O ciclohexadecano foi, incomparavelmente, o composto mais abundante. Enquanto que a média dos restantes compostos variou, grosso modo, de 0.80 a 2 ppb, a concentração média deste foi perto de 12 ppb. Este composto tinha sido detetado neste mesmo ponto, unicamente na campanha passiva de Verão com uma concentração média de 6.63 ppb. Por sua vez, o 2,5-ciclohexadieno-1,4-diona,2,5-difenil que, a par do ciclohexadecano, foi o composto mais abundante na segunda campanha passiva, não foi além, nesta campanha ativa, de uma concentração média próxima de 1 ppb. Isto poderá ser justificado devido ao facto de se terem aplicado diferentes métodos, para além das diferenças relativas ao espaço temporal de execução. Todos estes compostos, analogamente ao benzeno, tiveram concentrações mais elevadas nas horas de tráfego mais intenso, ou seja, de manhã cedo, ao meio-dia e ao fim da tarde. Verifica-se que os picos de concentração destes compostos ocorreram todos no dia 3 de Julho (segundo dia) entre, sensivelmente, as 6h30 e as 13h00. A única exceção foi o pico de dietilftalato que ocorreu no dia 2 de Julho (primeiro dia), às 13h00.

A partir da Tabela V.2 (Anexo) foi possível verificar ainda que a estação adjacente a este ponto de amostragem ativa (Campanhã) foi a que registou maiores concentrações (média anual) de  $\text{NO}_2$  entre 2001 e 2013, tendo registado um mínimo de  $37.7 \mu\text{g.m}^{-3}$  em 2013 e um máximo de  $51.0 \mu\text{g.m}^{-3}$  em 2010. Outras duas estações de tráfego representadas na mesma Tabela (Vermoim e Senhora da Hora) registaram concentrações elevadas de  $\text{NO}_2$  no mesmo período de tempo. Não foi possível



realizar uma análise análoga para os BTEX, pelo que a estação adjacente não faz a monitorização deste grupo de compostos.

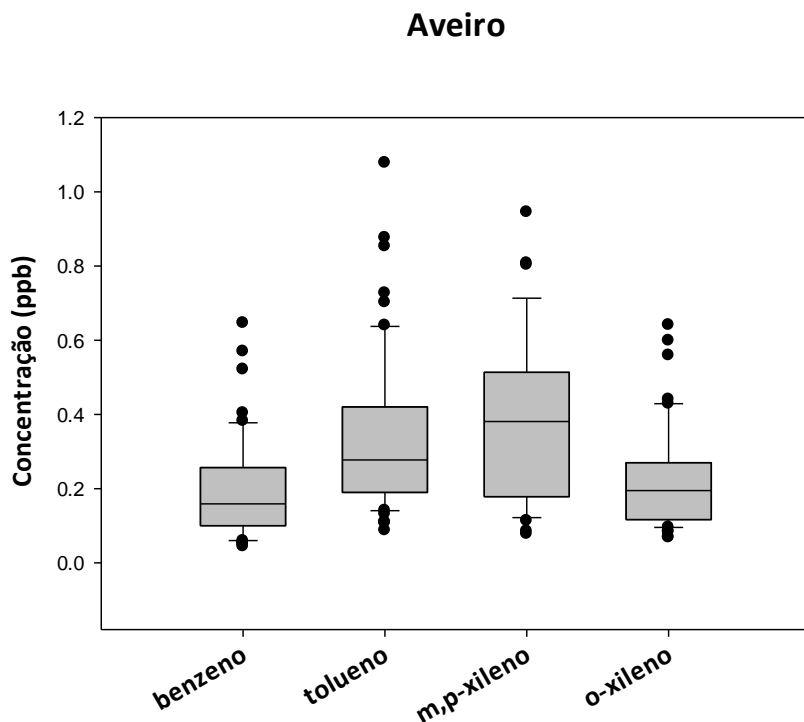
### 5.2.2 Concentração e variabilidade temporal de COVs em Aveiro

Durante todo o período de amostragens da campanha ativa realizada em Aveiro, verificou-se uma relativa estabilidade da temperatura do ar, tendo-se registado uma média de 19 °C. Ocorreram períodos de pouca nebulosidade a muita nebulosidade e os ventos sopraram predominantemente de Oeste e Sudoeste, na maior parte dos dias de amostragem. A precipitação, por sua vez, foi rara e caracterizada por aguaceiros fracos. Nos períodos em que ocorreu precipitação ou nevoeiro intenso optou-se por não se realizar amostragens, de forma a evitar a presença de água no sistema TD-GC-FID. De igual modo, entre o dia 1 de Agosto e o dia 16 do mesmo mês não se realizaram amostragens, desta feita, devido a paragem obrigatória para férias.

Na Tabela 12 estão compiladas as concentrações médias de BTEX e o respetivo desvio padrão, obtidas a partir de  $N$  amostras válidas para cada composto, num total de 58. Na Figura 17, são apresentados os *boxplots*.

**Tabela 12** - Concentrações médias ( $\bar{x}$ ), em ppb, de BTEX e respetivos desvios padrão ( $\sigma$ ) da campanha ativa de Aveiro.

Campanha ativa - Aveiro	benzeno (B)	tolueno (T)	m,p-xileno (m,p-X)	o-xileno (o-X)
$\bar{x} \pm \sigma$	0.19±0.10	0.34±0.16	0.38±0.18	0.23±0.11
$N$ ( $N_{total}=58$ )	46	56	33	51
$C_{m\acute{a}x}$	0.65	1.08	0.95	0.64
$C_{m\acute{i}n}$	0.04	0.09	0.08	0.07



**Figura 17** - Boxplots das concentrações de BTEX da campanha ativa de Aveiro.

Facilmente se conclui que as concentrações obtidas são muito baixas quando comparadas com os resultados das outras campanhas já abordadas. Recorde-se que se recorreu a um ponto singular de amostragem, localizado numa zona urbana de fundo, com uma densidade populacional mais baixa do que a região do Porto. A concentração média total de BTEX foi de aproximadamente 1 ppb, cerca de metade do valor obtido nas campanhas passivas e cerca de um quarto do valor obtido na campanha ativa do Porto. Quase todos os locais de amostragem das campanhas passivas obtiveram valores significativamente superiores a 1 ppb, contudo verificou-se que dois pontos localizados em zonas verdes, Parque Biológico (n.º 4) e Parque da cidade (n.º 18), e os outros dois localizados na proximidade a estações de QA suburbanas de fundo (n.º 13<sup>7</sup> e 15<sup>8</sup>), foram os que apresentaram valores mais baixos e mais próximos da unidade, principalmente na primeira campanha passiva.

Apesar das concentrações de m,p-xileno e o-xileno, mesmo que menores, estarem dentro da mesma gama das outras campanhas, as concentrações de benzeno e tolueno foram muito inferiores (Tabela 12). Evtyugina *et al.* (2006), num estudo realizado sob condições similares em meio rural (Portugal), obtiveram concentrações de benzeno, tolueno e o-xileno da mesma gama: 0.16, 0.32, e 0.25 ppb, respetivamente. Em sentido oposto, Roukos *et al* (2009) igualmente num meio rural (França) verificou concentrações de benzeno cerca de 2 vezes superiores, concentrações de tolueno e m,p-xileno cerca de 3 vezes inferiores e concentrações de o-xileno cerca de 5 vezes inferiores, tal como pode ser verificado recorrendo novamente à Tabela I.1 em anexo. Relativamente ao estudo realizado em cidades portuguesas de média dimensão (MAOT/DGA-UNL,

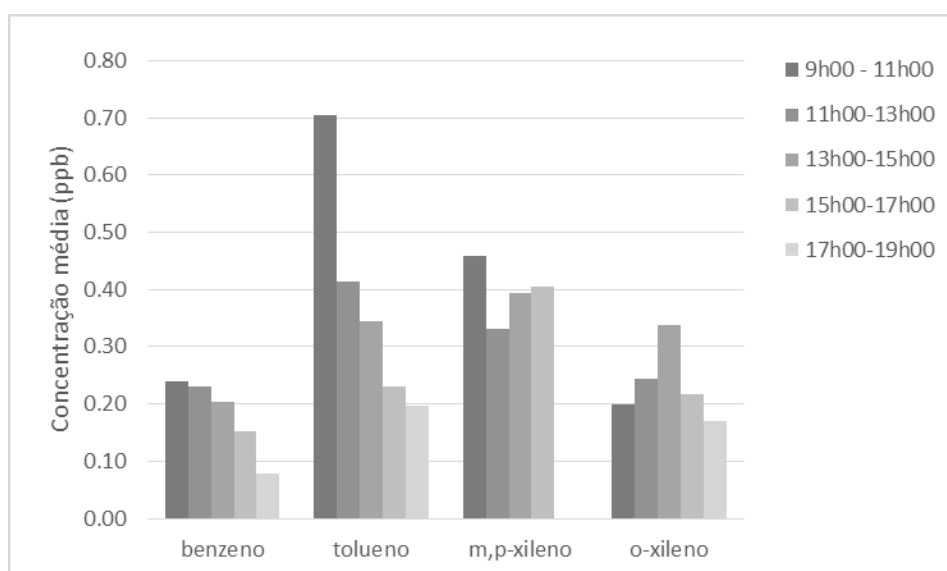
<sup>7</sup> Vila Nova da Telha

<sup>8</sup> Custóias

2001), desta feita em pontos urbanos com características de fundo mediram-se, aproximadamente, concentrações de benzeno dentro da mesma ordem de grandeza e concentrações de tolueno cerca de 2 vezes superiores.

Recorrendo à Figura 17, conclui-se que o m,p-xileno foi o que apresentou maior variedade de concentrações, sendo que 50 % delas se inseriram entre 0.18 e 0.51 ppb, observando-se um significativo enviesamento da distribuição à esquerda na parte central dos dados, seguido do tolueno com 50 % das concentrações compreendidas entre 0.19 e 0.42 ppb. Em sentido oposto, o benzeno e o o-xileno foram os BTEX que apresentaram menor amplitude de concentrações.

Com o propósito de avaliar as concentrações médias de BTEX ao longo do dia, construiu-se a Figura 18. Para o efeito, utilizaram-se 5 intervalos horários, de duas em duas horas, no período laboral das 9h00 às 19h00. Na delineação destas gamas horárias, teve-se em conta o tempo de adsorção no *trap* de 30 minutos, de modo a inserir as amostras nos intervalos mais apropriados.



**Figura 18** - Variação da concentração média de BTEX segundo gamas horárias, em Aveiro.

Verifica-se que, quer o benzeno quer o tolueno tiveram tendência a diminuir de concentração ao longo do dia, sendo que o primeiro diminuiu a uma taxa mais lenta que o segundo, o que pode ser atribuído à sua menor reatividade. Apesar de não estar representado, verificou-se ainda que o benzeno teve tendência para aumentar entre as 19h00 e as 24h00, enquanto o tolueno manteve a tendência de diminuição. Outro ponto a assinalar foi o facto de o tolueno ter sido, incomparavelmente, o BTEX que apresentou as maiores concentrações entre as 9h00 e as 11h00.

O m,p-xileno foi, aparentemente, o que manteve maior regularidade, contudo, apresentou uma ligeira tendência de crescimento, mais propriamente entre as 11h00 e as 17h00. Este facto aponta para a influência de outras fontes para além das associadas ao tráfego, possivelmente de origem industrial. Devido ao facto destes compostos serem mais reativos que o benzeno e tolueno seria expectável observar uma diminuição face aos mesmos, caso fossem emitidos pelas mesmas fontes,

e não um aumento. Nas amostragens realizadas entre das 17h00 e as 24h00, houve sempre bastante dificuldade em detetar o m,p-xileno, surgindo em apenas 20 % delas. Deste modo, não aparece representado na Figura 18.

O o-xileno, como facilmente se observa, ao contrário dos restantes, não apresentou maiores concentrações entre as 9h00 e as 11h00, mostrando propensão para aumentar entre as 9h00 e as 15h00 e, de seguida, para diminuir a partir das 15h00 até às 19h00. Essa tendência manteve-se entre as 19h00 e as 24h00. O comportamento observado para o-xileno reforça o que foi referido para o m,p-xileno.

Outros compostos foram identificados para além dos BTEX. Os 7 mais frequentes e abundantes nas 58 amostras, encontram-se compilados na Tabela 13 que apresenta as gamas de TR e das concentrações, bem como a concentração média e respetivo desvio. Como foi anteriormente referido, o TR não é totalmente eficaz na identificação de um composto específico, assim sendo, os compostos tabelados foram nomeados simplesmente de A a G. Contudo, a partir de valores típicos de TR presentes na literatura e de trabalhos anteriores realizados no laboratório associado do CESAM, foi possível identificar os compostos mais plausíveis (a negrito), entre outros, para cada um dos casos. Relativamente ao composto F, não foi possível identificar um composto com segurança.

**Tabela 13** - Outros COVs mais frequentes e abundantes da campanha ativa de Aveiro.

Composto	N ( $N_{total}=58$ )	Gama de TR (min.)	$C_{m\acute{a}x} - C_{m\acute{i}n}$ (ppb)	$\bar{x} \pm \sigma$ (ppb)	COV(s) provável(eis)
<b>A</b>	52	8.90-9.30	0.33-1.33	0.26 $\pm$ 0.15	<b>1-hepteno</b> 1,2-dicloropropano isooctano
<b>B</b>	32	20.60-20.80	0.04-0.28	0.10 $\pm$ 0.05	<b><math>\alpha</math>-pineno</b> 4-metilciclohexanol
<b>C</b>	50	23.05-23.15	0.05-0.56	0.24 $\pm$ 0.09	<b><math>\beta</math>-pineno</b> tert-butilbenzeno
<b>D</b>	39	23.40-23.60	0.07-1.96	0.69 $\pm$ 0.31	<b>1,3-diclorobenzeno</b> n-decano
<b>E</b>	30	24.20-24.50	0.19-8.00	2.73 $\pm$ 2.15	<b>3-careno</b> 3-felandreno
<b>F</b>	47	27.90-28.10	0.03-1.20	0.13 $\pm$ 0.09	não identificado
<b>G</b>	34	31.60-31.80	0.03-0.35	0.12 $\pm$ 0.04	<b>naftaleno</b> 1,2,4-triclorobenzeno

Analisando a Tabela 13, conclui-se que os mais frequentes dentro destes 7 foram os compostos A (90 %,  $N=52$ ), C (86 %,  $N=50$ ) e F (81 %,  $N=47$ ) com concentrações médias de 0.26, 0.24 e 0.13 ppb, respetivamente. Por sua vez, o composto que apresentou a maior concentração foi o composto E (2.73 ppb,  $N=30$ ), seguido do composto D (0.69 ppb,  $N=39$ ). À exceção destes 2, todos os outros encontraram-se, grosso modo, dentro da mesma gama de concentrações obtidas para os BTEX.

Conclui-se também que 3 dos 7 compostos mais prováveis (a negrito) são principalmente de natureza biogénica:  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno e 3-careno.

Os compostos identificados na coluna 6 caracterizam-se, de um modo geral, e à semelhança da globalidade dos COVs, por causarem irritações a diferentes níveis do corpo humano. O n-decano é ainda conhecido por causar depressões no sistema nervoso central e o 3-felandreno, após ingestão, pode causar diarreia e vómitos. Por sua vez, o 4-metilciclohexanol é um narcótico e pode causar danos no fígado e nos rins. Todos os COVs identificados são usados como intermediários químicos ou são usados como aditivos em certos produtos como cosméticos, perfumes, detergentes, ceras, lubrificantes, entre muitos outros. Desta forma, podem ser libertados para o meio ambiente através de diferentes fluxos de resíduos, resultantes essencialmente da atividade industrial [URL11].

Salienta-se ainda para o facto de não se ter observado, para estes compostos, um padrão de concentrações ao longo das horas de amostragem.

### 5.3 Correlações entre BTEX

De modo a proceder-se ao sumário das relações entre as concentrações de BTEX que servirão de apoio ao ponto seguinte, encontram-se expostas na Tabela 15 as equações de regressão linear e o coeficiente de correlação em módulo ( $|r|$ ). Tendo em vista a análise comparativa das correlações, classificou-se cada uma delas a partir das atribuições às gamas de  $|r|$  expostas na Tabela 14, definidas por Franzblau (1958). Note-se que as mesmas atribuições, apesar da utilidade, se consideraram meramente indicativas.

Tendo em consideração que quanto maior for o valor de  $|r|$  entre dois poluentes, mais provável é que os mesmos tenham sido emitidos de mais fontes em comum (Pankow *et al.*, 2003; Miller *et al.*, 2011), é correto concluir que nas campanhas realizadas, à exceção da campanha de Aveiro, o tolueno e os xilenos tenham tido mais fontes emissoras em comum do que propriamente o benzeno com o tolueno e xilenos.

**Tabela 14** - Significado das correlações (Franzblau, 1958).

Valor	Significado
$ r  < 0,20$	<b>muito fraca</b>
$0,20 <  r  < 0,40$	<b>fraca</b>
$0,40 <  r  < 0,60$	<b>moderada</b>
$0,60 <  r  < 0,80$	<b>forte</b>
$ r  > 0,80$	<b>muito forte</b>

**Tabela 15** - Síntese das correlações entre BTEX das campanhas passivas e ativas.

Correlação	1ª Campanha passiva	2ª Campanha passiva	Campanha ativa (Porto)	Campanha ativa (Aveiro)
<b>benzeno vs tolueno</b>	$y=0.03x+0.87$ $ r =0.03$ <b> muito fraca</b>	$y=0.70x+0.72$ $ r =0.03$ <b> muito fraca</b>	$y=1.30x+0.36$ $ r =0.42$ <b> fraca</b>	$y=0.34x+0.07$ $ r =0.54$ <b> moderada</b>
<b>benzeno vs m,p-xileno</b>	$y=6E-3x-0.40$ $ r =0.14E-2$ <b> muito fraca</b>	$y=0.18x+0.42$ $ r =0.10$ <b> muito fraca</b>	$y=0.58x+0.10$ $ r =0.39$ <b> fraca</b>	$y=0.27x+0.12$ $ r =0.37$ <b> fraca</b>
<b>benzeno vs o-xileno</b>		$y=0.11x+0.13$ $ r =0.10$ <b> muito fraca</b>		$y=0.47x+0.10$ $ r =0.49$ <b> moderada</b>
<b>tolueno vs m,p-xileno</b>	$y=0.30 +0.13$ $ r =0.73$ <b> forte</b>	$y=0.49x$ $ r =0.94$ <b> muito forte</b>	$y=0.43x-0.04$ $ r =0.91$ <b> muito forte</b>	$y=0.27x+0.33$ $ r =0.26$ <b> fraca</b>
<b>tolueno vs o-xileno</b>		$y=0.22x+0.04$ $ r =0.87$ <b> muito forte</b>		$y=0.35x+0.28$ $ r =0.22$ <b> fraca</b>
<b>m,p-xileno vs o-xileno</b>		$y=0.46x-0.05$ $ r =0.97$ <b> muito forte</b>		$y=0.59x-0.23$ $ r =0.42$ <b> moderada</b>

## 5.4 Rácios das concentrações de BTEX

A partir de vários rácios de concentrações entre BTEX, principalmente quando são bem correlacionados entre si, é possível definir e identificar as fontes emissoras mais ou menos dominantes, identificar a proximidade espacial às mesmas, identificar a proximidade temporal às emissões (idade fotoquímica), para além de se tornar possível a comparação entre diferentes locais alvo de estudo (Pankow *et al.*, 2003; Parra *et al.*, 2006; Khoder , 2007; Miller *et al.*, 2011).

O rácio entre a concentração de tolueno e de benzeno (T/B) tem sido usado como um indicador das emissões de tráfego automóvel (Muezzinoglu *et al.*, 2001; Simon *et al.*, 2004; Roukos *et al.*, 2009; Custódio *et al.*, 2010; Miller *et al.*, 2011), sendo que os valores característicos se inserem, usualmente, entre 1.3 a 2.5<sup>9</sup> quando se relacionam as frações volúmicas dos 2 compostos. Um rácio T/B próximo da unidade (T/B≈1) poderá identificar o tráfego automóvel como principal fonte emissora e, um aumento deste valor poderá significar uma maior proximidade à mesma fonte. Por seu turno, valores superiores à gama indicam, possivelmente, que as fontes industriais apresentam maior relevância, com maior impacto nas concentrações de tolueno (Lee *et al.*, 2002; Simon *et al.*, 2004; Parra *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2010; Miller *et al.*, 2011; Lan e Minh, 2013).

<sup>9</sup> E entre 1.5 a 3.0 quando se relacionam as concentrações mássicas.

Por sua vez, quando o rácio T/B se revela bastante menor que os índices de emissão dos veículos automóveis, poderá significar que as espécies existentes nas massas de ar tenham sido transportadas e degradadas ou, numa outra perspetiva, que a própria massa de ar já não seja recente. Pelo contrário, quando o rácio T/B se apresenta significativamente maior que os referidos índices de emissão poder-se-á concluir que as emissões ocorreram muito próximas à amostragem (Miller *et al.*, 2011). Hartman *et al* (1997), citado por Muezzinoglu *et al* (2001), verificaram rácios de T/B entre 2 e 3 nos gases de exaustão dos veículos.

Os rácios entre a concentração de m,p-xileno e benzeno (m,p-X/B), entre o-xileno e benzeno (o-X/B) e o rácio entre a concentração de xilenos e de etilbenzeno (X/EB), atuam igualmente como um indicador da idade fotoquímica das massas de ar. Defende-se que, normalmente, quanto maiores forem os rácios (m,p-X/B) e (o-X/B), mais próximos estamos das fontes de tráfego e mais recentes foram as emissões. No sentido oposto, valores mais baixos apontam para a ocorrência de degradação fotoquímica e para uma maior distância à fonte (Simon *et al.*, 2004; Miller *et al.*, 2011; Poceiro, 2012).

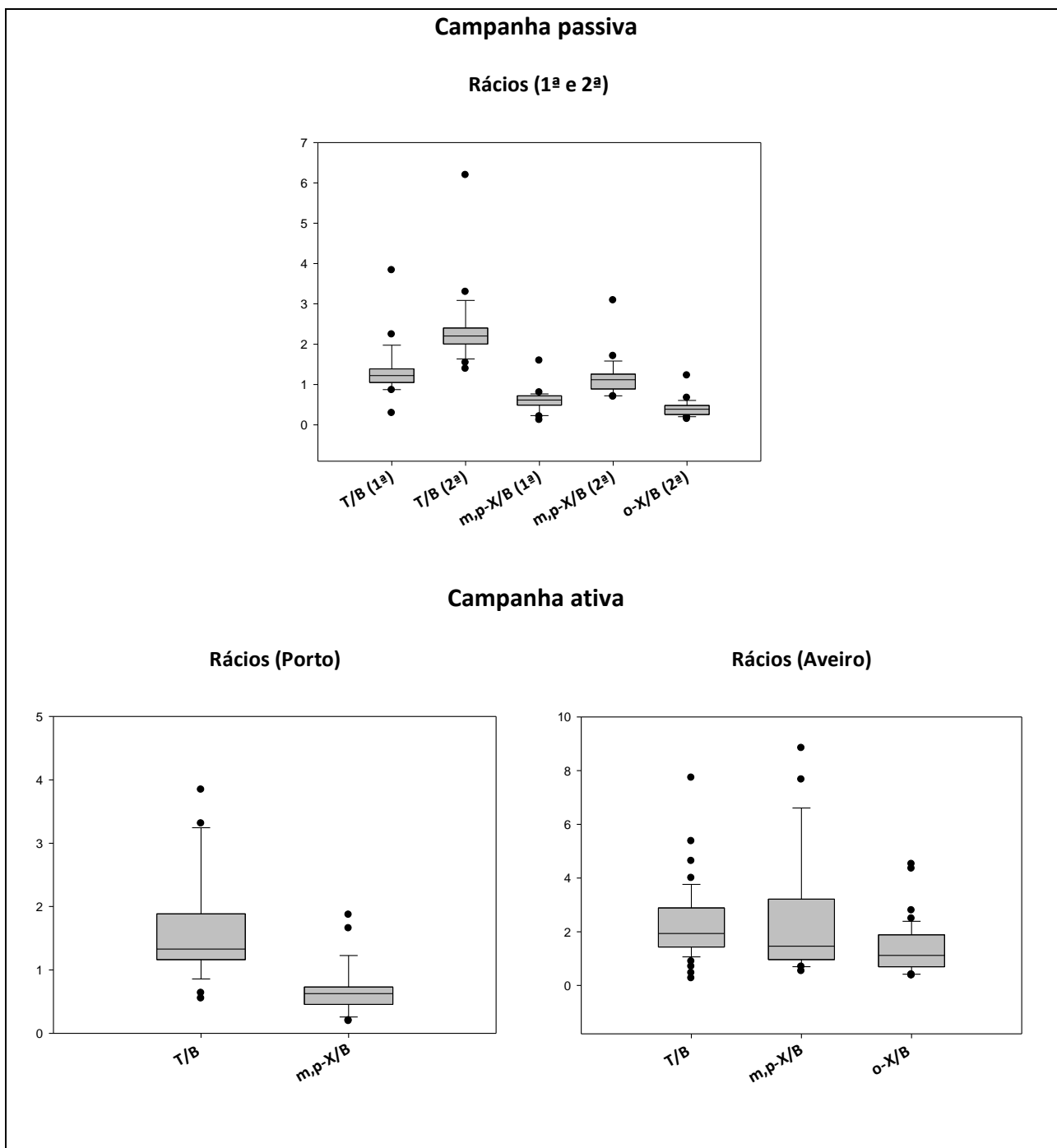
Segundo Yassaa *et al* (2006), a análise ao rácio de concentrações entre o m,p-xileno e o etilbenzeno pode proporcionar um profundo conhecimento relativamente aos padrões de emissão antropogénica de hidrocarbonetos não metânicos, em diferentes locais e sob condições meteorológicas distintas. É interessante verificar, por intermédio das reações químicas, que a taxa de remoção de xilenos é cerca de 3 vezes superior à de etilbenzeno, assim sendo, o rácio X/EB diminuirá, sobretudo, com o envelhecimento fotoquímico de uma determinada massa de ar. Por falta de dados relativos a etilbenzeno, não foi possível calcular e comentar este rácio.

Torna-se igualmente necessário ter em consideração, excluindo o uso da terra e os movimentos de circulação da atmosfera, que os diferentes tipos de veículos e a composição dos combustíveis em diferentes regiões no mundo são os principais fatores que justificam as eventuais variações que se observam entre rácios (Miller *et al.*, 2011).

Os rácios médios de BTEX, possíveis de calcular, encontram-se tabelados na Tabela 16. Foram construídas igualmente, para cada campanha, os *boxplots* respeitantes aos rácios obtidos no conjunto das amostras (Figura 19).

**Tabela 16** - Rácios entre BTEX das campanhas passivas e ativas.

Campanha	T/B	m,p-X/B	o-X/B
<b>1ª passiva</b>	1.20±0.39	0.53±0.19	--
<b>2ª passiva</b>	2.34±0.54	1.14±0.31	0.41±0.15
<b>ativa - Porto</b>	1.59±0.63	0.65±0.25	--
<b>ativa - Aveiro</b>	1.79±0.99	2.00±1.80	1.21±0.74



**Figura 19** - Boxplots dos rácios entre BTEX das campanhas passivas e ativas.

#### 5.4.1 Campanha passiva

Face às informações anteriores, ambos os rácios T/B da primeira (1.20) e segunda campanha (2.34), apontam para a prevalência de emissões de tráfego. Contudo, devido à diferença entre os dois valores, e tendo em consideração a gama referida anteriormente, [1.3 – 2.5], é provável que as emissões tráfego, acrescidas às industriais e de outras fontes, de um modo geral, tenham sido mais



significativas na segunda campanha, sendo que temperaturas mais altas registadas durante a segunda campanha podem ter contribuído para uma maior volatilização de COVs (An *et al.*, 2014). Os pontos n.º 9 ( $T/B=2.24$ ) e n.º 12 ( $T/B=3.83$ ), na primeira campanha, e o ponto n.º 17 ( $T/B=6.19$ ), na segunda campanha, destacaram-se também por apresentar os valores mais elevados do rácio  $T/B$ .

Os baixos rácios entre m,p-xileno e benzeno ( $m,p-X/B=0.53$ ) na primeira campanha, e entre xilenos e benzeno ( $m,p-X/B=1.14$ ;  $o-X/B=0.41$ ), na segunda campanha, aliados à ausência de correlação entre xilenos e benzeno e à correlação muito forte, na segunda campanha, entre os próprios xilenos (Tabela 14), apoiam a hipótese da influência de outras fontes além das de tráfego. Para ambas as campanhas não se exclui, contudo, que tenha ocorrido degradação fotoquímica geral das massas de ar, que é corroborada pela baixa concentração e variabilidade xilenos (ver Figura 13).

## 5.4.2 Campanha ativa

### 5.4.2.1 Porto

Na campanha ativa realizada no Porto obteve-se um rácio médio de  $T/B=1.59$  (Tabela 16). Considerando que este valor está inserido na gama,  $[1.3 - 2.5]$ , conclui-se que houve neste ponto, prevalência de emissões provenientes de tráfego automóvel, tal como expectável devido à proximidade à fonte de exaustão. De igual modo, a partir dos *boxplots* (Figura 19), observa-se que esse rácio apresentou, na maioria das amostras, valores dentro da gama. O rácio entre m,p-xileno e benzeno ( $m,p-X/B=0.65$ ), por sua vez, aponta para que tenham ocorrido emissões de outras fontes mais distantes à Avenida Fernão Magalhães que se acumularam às fontes locais.

As fracas correlações entre benzeno e tolueno e entre benzeno e m,p-xileno (Tabela 15), podem ser devidas, em parte, a uma certa irregularidade da fluência de trânsito, com vários momentos de pára-arranca dos veículos que conduzem à diferente composição de COVs nos gases de exaustão.

### 5.4.2.2 Aveiro

Atendendo novamente ao rácio médio entre tolueno e benzeno, desta feita para a campanha ativa realizada em Aveiro ( $T/B=1.79$ ), conclui-se, apesar das baixas concentrações e à correlação moderada, que as emissões provenientes do tráfego automóvel podem ter estado na origem da maior quantidade de BTEX registados e, ao avaliar o valor dos rácios entre xilenos e benzeno ( $m,p-X/B=2.00$ ;  $o-X/B=1.21$ ) verificou-se que as massas de ar não sofreram degradação fotoquímica e que sofreram influência de fontes próximas do local de amostragem, provavelmente dentro do próprio *campus* académico, assim como das vias rodoviárias locais, das quais se destaca o troço final da A25. Outra hipótese que se coloca, atendendo uma vez mais à direção do vento predominante (Oeste e Sudoeste), prende-se com o facto das brisas marítimas terem tido um papel

preponderante no transporte de massas de ar provenientes de outras fontes pontuais situadas a montante do local (em termos de direção do vento), tais como o Porto de Aveiro, o parque de armazenamento de combustíveis, a Bresfor<sup>10</sup>, entre outras indústrias.

## 5.5 Concentração Equivalente em Propileno (PEC)

Certos indicadores poderão ser úteis na avaliação do potencial impacto de cada COV na formação de ozono troposférico (Carter e Atkinson, 1989; Chameidies *et al.*, 1992; Lawrimore *et al.*, 1995; Hagerman *et al.*, 1997; Jenkin e Hayman, 1999; Barletta *et al.*, 2002; Calfapietra *et al.*, 2013; An *et al.*, 2014). Assim sendo, optou-se no presente trabalho por calcular a Concentração Equivalente em Propileno (PEC) para cada um dos BTEX (e total) nas quatro campanhas e para o  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno registados na campanha de Aveiro, que se revelaram os únicos viáveis face às informações disponíveis na literatura. Este indicador, descrito por Chameidies *et al.*, (1992) e por Lawrimore *et al.*, (1995) dá-nos a medida da concentração de cada hidrocarboneto, relativa à reatividade com o radical hidroxilo (OH-), normalizada à reatividade deste com o propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), do seguinte modo:

$$PEC(i) = C(i) \times K_{OH}(i) / k_{OH}(C_3H_6);$$

Sendo:

**PEC (i):** concentração equivalente em propileno da espécie i (ppb);

**C(i):** concentração da espécie i (ppb);

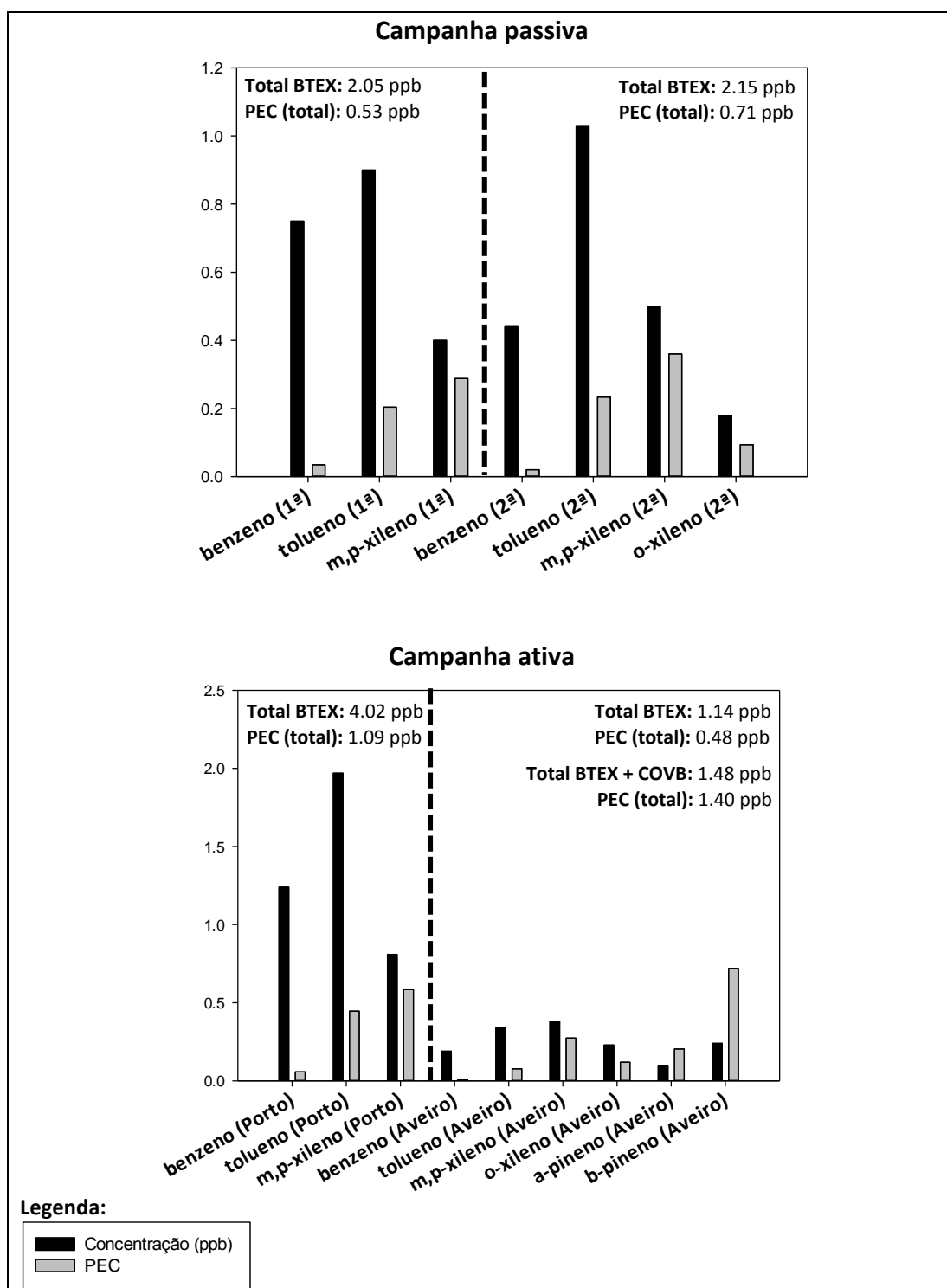
**K<sub>OH</sub>(i):** constante de velocidade da reação entre a espécie i e o OH- (cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>);

**k<sub>OH</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>):** constante de velocidade para a reação entre o propileno e o OH-;

Cada PEC foi calculado a partir das concentrações médias obtidas nas quatro campanhas realizadas e as constantes de velocidade (K<sub>OH</sub>(i) e k<sub>OH</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)) foram obtidas da literatura (Atkinson, 1990). Os resultados estão apresentados na Figura 20.

Apesar do m,p-xileno ter apresentado nas quatro campanhas, de um modo geral, concentrações menores do que as dos restantes BTEX, este foi o que apresentou o maior impacto na produção fotoquímica de ozono (PEC mais elevado), fazendo justiça à sua reconhecida maior reatividade dentro deste grupo. Relativamente ao PEC das concentrações totais de BTEX constata-se que campanha ativa do Porto apresentou o valor mais elevado e, provavelmente, condições mais propícias à formação de ozono. Em sentido oposto, a campanha ativa de Aveiro apresentou o valor mais baixo, contudo se se considerar para esta campanha a contribuição do  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno, individual e total (BTEX+COVB), constata-se que os mesmos podem ter contribuído de forma significativa para a formação ozono à superfície.

<sup>10</sup> Fabricação de formol e de outros químicos orgânicos



**Figura 20** - Concentração Equivalente em Propileno (PEC) de BTEX e COVB nas campanhas passivas e ativas.

## Capítulo 6. Conclusão

A presente Dissertação foi realizada com o intuito de avaliar a variabilidade espacial e temporal de COVs em ambiente urbano recorrendo, respetivamente, a uma metodologia de amostragem passiva na Área de Estudo e a duas diferentes metodologias de amostragem ativa, no Porto e em Aveiro. O foco principal recaiu sobre os compostos pertencentes ao grupo BTEX, justificando-se devido à sua maior relevância nas emissões associadas, principalmente, ao tráfego automóvel e aos reconhecidos efeitos, diretos e indiretos, sobre a saúde humana.

Informações retiradas das plataformas online da Eurostat e da APA (INERPA) permitiram averiguar que, de um modo geral para a Área de Estudo e para a globalidade do território nacional, tem-se vindo a verificar, ao longo dos anos, uma diminuição das emissões de COVNM, bem como de NOx, tendo-se defendido que Portugal se encontra no bom caminho para o cumprimento das metas definidas pelo protocolo de Gotemburgo para o ano de 2020. Esta diminuição, afeta igualmente outros poluentes mais clássicos (CO, NO e NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> e PM<sub>10</sub>), o que se repercute na melhoria da QA na região do Porto Litoral e de Aveiro, tal como se verificou através da interpretação dos IQAr disponíveis na plataforma da QualAr, e fazendo adivinhar conclusões idênticas na perspetiva de todo o território nacional.

Em relação ao ozono, com base na informação relativa às excedências, tem-se vindo a verificar uma tendência de diminuição destas relativamente ao LI e ao LA desde 2010, mas tal não pode ser dissociado das condições meteorológicas e da atividade fotoquímica dos seus precursores.

Embora a análise ao histórico disponível permita concluir esta tendência de melhoria ao longo dos anos, o reforço das políticas de QA continua a ser essencial, quer ao nível europeu quer ao nível nacional. A modelação poderá ter aqui um papel importante, pelo que possibilita a previsão de potenciais impactes, mas também porque permite a poupança dos custos normalmente associados à monitorização.

Através dos 20/19 pontos de amostragem das **campanhas passivas**, obteve-se para ambos os casos uma concentração média total de BTEX ligeiramente superior a 2 ppb, tendo-se verificado, de igual modo, concentrações individuais semelhantes. O tolueno, fazendo juz ao facto de ser reconhecido como o COV aromático mais abundante na troposfera, foi o BTEX que apresentou a maior concentração em ambas as campanhas passivas. Além disto, foi o que apresentou também maior variabilidade de concentrações. Em sentido oposto, os xilenos apresentaram as menores concentrações e variabilidades, o que pode ser justificado aos tempos de vida mais curtos.

Comparativamente a outros estudos realizados por todo o mundo sob condições urbanas idênticas, verificou-se uma grande disparidade. Estas disparidades são muitas das vezes compreensíveis se se tiver em consideração a distribuição das fontes, os diferentes métodos e tempos de amostragem, os diferentes métodos de análise, as estações do ano, as condições de estabilidade atmosférica, as políticas de QA de cada país, bem como o ano de estudo que pode estar associado, normalmente, a diferentes tecnologias industriais e a diferentes composições dos combustíveis.

Os mapas de dispersão permitiram a análise espacial e a identificação dos locais mais críticos em cada uma das campanhas. As direções predominantes dos ventos na primeira campanha de Este e Sudeste e na segunda campanha de Noroeste podem explicar, em grande parte, a diferente distribuição da concentração dos BTEX que se observou entre as duas campanhas. De modo geral para ambos os casos, as maiores concentrações de BTEX, entre outros COVs, foram medidas em pontos localizados na proximidade a vias de tráfego e a fontes industriais, com principal destaque para a Refinaria de Matosinhos, mas também para o Porto de Matosinhos e para a Instalação de Matosinhos que contribuíram, maioritariamente, com emissões provenientes do uso de solventes e com emissões fugitivas, tal como é extraído do inventário nacional.

O cálculo dos rácios médios entre BTEX permitiu identificar o tipo de fontes emissoras com maior influência e identificar a proximidade espacial e temporal às mesmas. A partir destes rácios ( $T/B=1.20(1^a)$  e  $T/B=2.34(2^a)$ ;  $m,p-X/B=0.53(1^a)$  e  $m,p-X/B=1.14(2^a)$ ;  $o-X/B=0.41(2^a)$ ), constatou-se que as emissões provenientes do tráfego automóvel foram predominantes durante os dois períodos de amostragem passiva, tendo-se defendido que foram mais impactantes na segunda campanha, devendo-se em parte às temperaturas mais elevadas e consequente maior volatilização. Estas emissões foram, provavelmente, acrescidas de emissões industriais e de outro tipo de fontes. Não se refutou a hipótese de degradação fotoquímica que é fortalecida pelos baixos valores de concentração e variabilidade dos xilenos.

Na **campanha ativa do Porto** registaram-se, igualmente, maiores concentrações de tolueno e maior variabilidade dessas concentrações ao longo das 24 amostragens realizadas. À semelhança das campanhas passivas o m,p-xileno apresentou comportamento oposto. A concentração média total de BTEX foi ligeiramente superior a 4 ppb. Este valor mais elevado, comparativamente à média obtida para a Área de Estudo nas campanhas passivas poderá ser justificado devido à maior proximidade à fonte de exaustão. Recorde-se que a estação de tráfego da Avenida Fernão Magalhães, contígua ao ponto de amostragem, apresenta frequentemente das maiores concentrações de  $NO_2$  na zona do Porto Litoral, sendo um bom indicador dos intensos fluxos de tráfego que aqui se observam.

As maiores concentrações de tolueno e m,p-xileno foram medidas nas horas de ponta de manhã, enquanto as maiores concentrações de benzeno, bem como dos outros COVs identificados, foram medidas nas horas de ponta de manhã, depois de almoço e ao fim da tarde. Quanto ao benzeno apurou-se que o VL estipulado de  $5 \mu g.m^{-3}$  (média anual) foi ultrapassado em 7 das 24 amostras e tendencialmente nas referidas horas de maior pico de tráfego.

Através da análise de outros estudos presentes na literatura, realizados em zonas com grande influência do transporte rodoviário, foi possível observar uma grande disparidade de concentrações destes compostos que se pode fundamentar devido, sobretudo, ao tipo de veículos dominantes, à composição dos combustíveis, à distância às estradas e aos fluxos de tráfego mais ou menos intensos.

Os rácios médios entre BTEX ( $T/B=1.59$ ;  $m,p\text{-}X/B=0.65$ ) permitiram verificar que as emissões provenientes principalmente do tráfego foram predominantes, às quais se acumularam emissões industriais e outras fontes mais distantes deste ponto.

Sublinha-se que, em relação a este tipo de campanhas, de forma a tornar as conclusões mais representativas, seria interessante proceder, quando viável, a uma maior quantidade de amostragens abrangendo mais locais e mais dias.

Por sua vez, nas 58 amostras da **campanha ativa de Aveiro** observaram-se baixas concentrações de BTEX, características de fundo urbano, totalizando uma concentração média de BTEX ligeiramente superior a 1 ppb. Ao contrário das restantes campanhas, o  $m,p$ -xileno e o do tolueno apresentaram as concentrações mais elevadas e variadas, comparativamente ao benzeno e o-xileno. Contudo é preciso ter em conta que o  $m,p$ -xileno foi medido apenas em  $\approx 57\%$  das 58 amostras (33/58), em forte contraste com os  $\approx 97\%$  (56/58) para o tolueno, mas também com o benzeno e o-xileno ( $\approx 79\%$  (46/58) e  $\approx 88\%$  (51/58), respetivamente). Constatou-se, comparativamente com outras cidades Portuguesas de menor dimensão, que as concentrações (fundo urbano) de benzeno encontram-se dentro da mesma gama, ao contrário das concentrações de tolueno que se revelaram significativamente inferiores neste estudo.

Através da compilação das concentrações de BTEX por gama horária apurou-se que, quer o benzeno quer o tolueno, apresentaram tendência para diminuir de concentração ao longo do dia com as maiores concentrações registadas entre as 9h00 e as 11h00, analogamente ao observado no Porto. O  $m,p$ -xileno foi o que apresentou aparentemente maior regularidade nas concentrações e constatou-se que entre as 17h00 e as 24h00 houve sempre bastante dificuldade em deteta-lo, surgindo em apenas 20 % das amostras realizadas nesse período. Por seu turno, o-xileno mostrou propensão para aumentar entre as 9h00 e as 15h00 e para diminuir a partir das 15h00 até às 24h00. Relativamente aos outros COVs identificados não se observou nenhum padrão de concentrações ao longo destas gamas horárias.

Face aos rácios médios entre BTEX ( $T/B=1.79$ ;  $m,p\text{-}X/B=2.00$ ;  $o\text{-}X/B=1.21$ ), atentando às baixas concentrações gerais e às características do ponto de amostragem, verificou-se a influência de emissões de tráfego mas também de emissões industriais.

O cálculo do **PEC** permitiu a avaliação do potencial impacte na produção de ozono troposférico de cada COV. Considerando as quatro campanhas, apesar das baixas concentrações e menor frequência, o  $m,p$ -xileno foi o composto que apresentou maior impacte entre os BTEX, justificando o facto de ser o mais reativo deste grupo. No caso de Aveiro, os COVB identificados como sendo  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno, apesar de ocorrerem em concentrações baixas podem assumir ainda maior destaque na produção de ozono.

**Ao longo deste trabalho** foram enfrentadas várias adversidades que levaram a uma revisão do plano de trabalho inicialmente previsto, nomeadamente o que se prendia com a componente experimental do mesmo. Embora desde o início se tivesse dado particular atenção ao

desenvolvimento do trabalho experimental, identificou-se uma série de deficiências na operação do equipamento de análise, fruto de erros na sua montagem por parte da empresa que o vendeu. Problemas com a fraca resposta na assistência técnica da empresa representante do equipamento fizeram com que este só ficasse definitivamente operacional no início de Junho. De modo a viabilizar a realização das campanhas de amostragem foi necessário recorrer a um laboratório externo para a análise de COVs. Atendendo ao custo associado, o número de campanhas realizadas ficou aquém das inicialmente previstas e o número de compostos a quantificar tornou-se mais limitado.

A partir de Junho de 2015 foi possível implementar o sistema de amostragem e análise de COVs, tendo este sido usado para caracterizar apenas a atmosfera de fundo urbano em Aveiro. Dada a complexidade envolvida na amostragem e tratamento de dados, eventuais incorreções poderão ter ocorrido devido a erro humano ao medir e registar dados, acrescidos aos erros inerentes à própria natureza do fenómeno em estudo. Por sua vez, apesar do trabalho aqui apresentado poder contribuir para um conhecimento mais abrangente dos níveis de BTEX em áreas urbanas, seria desejável um maior investimento que permitisse integrar a caracterização a outras estações do ano não contempladas, assim como estender a quantificação a outros compostos da família dos COVs.

## Referências

- ALMEIDA, S.P., CASIMIRO, E., CALHEIROS, J. 2011. Short-term association between exposure to ozone and mortality in Oporto, Portugal. *Environmental Research*, 111, pp.406–410.
- ALVIM-FERRAZ, M.C.M., SOUSA, S.I.V., PEREIRA, M.C., MARTINS, F.G. 2006. Contribution of anthropogenic pollutants to the increase of tropospheric ozone levels in the Oporto Metropolitan Area, Portugal since the 19th century. *Environmental Pollution*, 140, pp.516–524.
- AN, J., ZHU, B., WANG, H., LI, Y., LIN, X., YANG, H. 2014. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in an industrial area of Nanjing, Yangtze River Delta, China. *Atmospheric Environment*, 97, pp.206–214. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231014006153>.
- ATKINSON, R., AREY, J. 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: A review. *Atmospheric Environment*, 37(2).
- ATKINSON, R., 1990. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 24A, pp. 1-41. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/096016869090438S>
- BAGIEŃSKI, Z., 2015. Traffic air quality index. *Science of The Total Environment*, 505, pp.606–614. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896971401479X>.
- BARLETTA, B., MEINARDI, S., SIMPSON, I.J., KHWAJA, H.A., BLAKE, D.R., ROWLAND, F.S. 2002. Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. *Atmospheric Environment*, 36(21), pp.3429–3443.
- BEGEROW, J., JERMANN, E., KELES, T., KOCH, T., DUNEMANN, L. 1996. Screening method for determination of 28 volatile organic compounds in indoor and outdoor air at environmental concentrations using dual-column capillary gas chromatography with tandem electron-capture-flame ionization detection.
- FONTES, T., BARROS, N., 2009. Avaliação da exposição atmosférica ao benzeno na área metropolitana do porto. pp.96–109.
- BARROS, N. FONTES, T., SILVA, M.P., MANSO, M.C. 2013. How wide should be the adjacent area to an urban motorway to prevent potential health impacts from traffic emissions? *Transportation Research Part A: Policy and Practice*, 50, pp.113–128. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tra.2013.01.021>.



BELPOMME, D., IRIGARAY, P., HARDELL, L., CLAPP, R., MONTAGNIER, L., EPSTEIN, S., SASCO, A.J. 2007. The multitude and diversity of environmental carcinogens. *Environmental Research*, 105, pp.414–429.

BENIGNUS, V.A., 1981. Health effects of toluene: a review. *Neurotoxicology*, 2, pp. 567.

BONO, R., BUGLIOSI E.H., SCHILIRO, T., GILLI, G. 2001. The Lagrange Street story: the prevention of aromatics air pollution during the last nine years in a European city. *Atmospheric Environment*, 35(1), pp.107–113.

BOUBEL, R., VALLERO, D., FOX, D., TURNER, B., STERN, A., 1994. *Fundamentals of air pollution*, 3ª edição, Academic Press, São Diego (CA).

CALFAPIETRA, C., FARES, S., MANES, F., MORANI, A., SGRIGNA, G., LORETO, F. 2013. Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentration in cities: A review. *Environmental Pollution*, 183(x), pp.71–80. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.012>.

CARTER, W.P.L., ATKINSON, R., 1989. Computer modeling study of incremental hydrocarbon reactivity. *Environmental Science and Technology*, 23(7), pp.864–880. Disponível em: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0024698725&partnerID=tZOtx3y1>.

CHAMEIDIES, W.L., FEHSENFELD, F., RODERS, M.O., CARDELINO, C., MARTINEZ, J., PARRISH, D., LONNEMAN, W., LAWSON, D.R., RASMUSSEN, R.A., ZIMMERMAN, P., GREENBERG, J., MIDDLETON, P., WANG, T. 1992. Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 97, 6037–6056.

CHENG, L., FU, L., ANGLE, R.P., SANDHU, H.S. 1997. Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta. *Atmospheric Environment*, 31(2), pp.239–246.

COHEN, Y., (1996), “Volatile Organic Compounds in the Environment: A Multi-media Perspective”, em Wang, W. (Ed.), *Volatile Organic Compounds in the Environment*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken (PA), pp. 7-32.

CUSTÓDIO, D., GUIMARÃES, C.S., VARANDAS, L., ARBILLA, G. 2010. Pattern of volatile aldehydes and aromatic hydrocarbons in the largest urban rainforest in the Americas. *Chemosphere*, 79(11), pp.1064–1069. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.028>.

DECRETO-LEI N° 193/2003 de 22 de Agosto do Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente. *Diário da República: I série-A*, n° 193 (2003). Disponível em: [www.dre.pt](http://www.dre.pt).

DERWENT, R., BEEVERS, S., CHEMEL, C., COOKE, S., FRANCIS, X., FRASER, A., HEAL, M.R., KITWIROON, N., LINGARD, J., REDINGTON, A., SOKHI, R., VIENO, M. 2014. Analysis of UK and

European NO<sub>x</sub> and VOC emission scenarios in the Defra model intercomparison exercise. *Atmospheric Environment*, 94(x), pp.249–257. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231014003835>.

DORAISWAMY, P., HOGREFE, C., HAO, W., HENRY, R.F., CIVEROLO, K., KU, J., SISTLA, C. SCHWAB, J., DEMERJIAN, K. 2009. A diagnostic comparison of measured and model-predicted speciated VOC concentrations. *Atmospheric Environment*, 43(36), pp.5759–5770. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231009006748>.

DUARTE, K., JUSTINO, C., FREITAS, A., DUARTE, A., ROCHA-SANTOS, T. 2014. Direct-reading methods for analysis of volatile organic compounds and nanoparticles in workplace air. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 53, pp.21–32.

DUMANOGLU, Y., KARA, M., ALTIOK, H., ODABASI, M., ELBIR, T. 2014. Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region. *Atmospheric Environment*, 98, pp.168–178. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231014006505>.

EVTYUGINA, M., CALVO, A., NUNES, T., ALVES, C., FERNANDES, A.P., TARELHO, L., VICENTE, A., PIO, C. 2013. VOC emissions of smouldering combustion from Mediterranean wildfires in central Portugal. *Atmospheric Environment*, 64, pp.339–348. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.001>.

EVTYUGINA, M., NUNES, T., PIO, COSTA, C. 2006. Photochemical pollution under sea breeze conditions, during summer, at the Portuguese West Coast. *Atmospheric Environment*, 40, pp.6277–6293.

FENG, Z., SUN, J., WAN, W., HU, E., CALATAYUD, V. 2014. Evidence of widespread ozone-induced visible injury on plants in Beijing, China. *Environmental pollution* (Barking, Essex : 1987), 193, pp.296–301. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24989347>.

FINLAYSON-PITTS B. J. AND PITTS J. N., JR. 1986. *Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques*. Wiley Interscience, New York.

FRANZBLAU, ABRAHAM (1958). *A primer of statistics for non-statisticians*. Oxford, England: Harcourt, Brace, Cap. 7.

FRONTIER, S. 2001. *Os Ecosistemas*. 1ª Edição. Instituto Piaget. ISBN 972-771-360-2.

FUENTES, J.D., LERDAU, M., ATKINSON, R., BALDOCCHI, D., BOTTENHEIM, J.W., CICCIOI, P., LAMB, B., GERON, C., GU, L., GUENTHER, A., SHARKEY, T.D., STOCKWELL, W. 2000. Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer: A Review. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 81, pp.1537–1575.

GALLEGO, E., PERALES, J.F., ROCA, F.J., GUARDINO, X. 2014. Surface emission determination of volatile organic compounds (VOC) from a closed industrial waste landfill using a self-designed static flux chamber. *The Science of the total environment*, 470-471, pp.587–99. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24176707>.

GUO, L., WANG, C., CHI, C., WANG, X., LIU, S., ZHAO, W., KE, C., XU, G., LI, E. 2015. Exhaled breath volatile biomarker analysis for thyroid cancer. *Translational Research*, pp.1–8. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1931524415000250>.

HAGERMAN, L.M., ANEJA, V.P., LONNEMAN, W.A. 1997. Characterization of non-methane hydrocarbons in the rural southeast United States. *Atmospheric Environment*, 31(23), pp.4017–4038. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231097002239>.

HAN, K., ZHANG, J., WARGOCKI, P., KNUDSEN, H., VARSHNEY, P., GUO, B. 2012. Model-based approach to account for the variation of primary VOC emissions over time in the identification of indoor VOC sources. *Building and Environment*, 57, pp.403–416. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360132312001709>.

HANSEN, A.B., PALMGREN, F., 1996. VOC air pollutants in Copenhagen. *Science of the Total Environment*, 189-190, pp.451–457.

HE, H., TARASICK, D.W., HOCKING, W.K., CAREY-SMITH, T.K., ROCHON, Y., ZHANG, J., MAKAR, P.A., OSMAN, M., BROOK, J., MORAN, M.D., JONES, MICHELE, C., WEI, J.C., OSTERMAN, G., ARGALL, P.S., MCCONNELL, J., BOURQUI, M.S. 2011. Transport analysis of ozone enhancement in Southern Ontario during BAQS-Met. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, pp.2569–2583.

IM, U., POUPKOU, A., INCECIK, S., MARKAKIS, K., KINDAP, T., UNAL, A., MELAS, D., YENIGUN, O., TOPCU, S., ODMAN, M.T., TAYANC, M., GULER. 2011. The impact of anthropogenic and biogenic emissions on surface ozone concentrations in Istanbul. *Science of the Total Environment*, 409(7), pp.1255–1265. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.12.026>.

JAFFE, D.A., WIGDER, N.L., 2012. Ozone production from wildfires: A critical review. *Atmospheric Environment*, 51, pp.1–10. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231011012507>.

JENKIN, M.E., HAYMAN, G.D., 1999. Photochemical ozone creation potentials for oxygenated volatile organic compounds: Sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters. *Atmospheric Environment*, 33(8), pp.1275–1293.

JUNQUERA, V., RUSSELL, M., VIZUETE, W., KIMURA, Y., ALLEN, D. 2005. Wildfires in eastern Texas in August and September 2000: Emissions, aircraft measurements, and impact on photochemistry. *Atmospheric Environment*, 39(27), pp.4983–4996. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231005004140>.

KARIM, M., 1999. Traffic pollution inventories and modeling in metropolitan Dhaka, Bangladesh. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 4(5), pp.291–312. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1361920999000103>.

KHANCHI, A., HEBBERN, C.A., ZHU, J. 2015. Exposure to volatile organic compounds and associated health risks in Windsor, Canada. *Atmospheric Environment*, 120, pp.152–159. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231015303368>.

KHODER, M.I. 2007. Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. *Atmospheric Environment*, 41(3), pp.554–566. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231006008569>.

KUNGSKULNITI, N., EDGERTON, S.A. 2003. Ambient volatile organic compounds at selected sites in Bangkok City, Thailand. *Chemosphere*, pp.673–679.

LAN, T.T.N., MINH, P.A. 2013. BTEX pollution caused by motorcycles in the megacity of Ho Chi Minh. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 25(2), pp.348–356. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60045-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60045-X).

LAWRIMORE, J.H., DAS, M. E ANEJA, V.P. 1995. Vertical sampling and analysis of nonmethane hydrocarbons for ozone control in urban North Carolina, *J. Geophys. Res.* 100, No D11, 22,785–22,793.

LEE, S.C., CHIU, M.Y., HO, K.F., ZOU, S.C., WANG, X. 2002. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. , 48, pp.375–382.

LING, Z.H., GUO, H. 2014. Contribution of VOC sources to photochemical ozone formation and its control policy implication in Hong Kong. *Environmental Science & Policy*, 38, pp.180–191. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1462901113002918>.

LIU, X., ZHANG, Y., CHENG, S., XING, J., ZHANG, Q., STREETS, D.G., JANG, C., WANG, W., HAO, J. 2010. Understanding of regional air pollution over China using CMAQ part I performance evaluation and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, 44, pp.2415–2426. Disponível em <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223101000261X>

MALEKNIA, S.D., BELL, T.L., ADAMS, M.A. 2009. Eucalypt smoke and wildfires: Temperature dependent emissions of biogenic volatile organic compounds. *International Journal of Mass Spectrometry*, 279(2-3), pp.126–133. Disponível em <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387380608004314>.

MAZZATENTA, A., POKORSKI, M., SARTUCCI, F., DOMENICI, L., DI GIULIO, C. 2014. Volatile organic compounds (VOCs) fingerprint of Alzheimer's disease. *Respiratory Physiology & Neurobiology*, 209, pp.81–84. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1569904814002638>.

MCCORMARC, B.M. 1978. *Introduction to the scientific study of atmospheric pollution*, D.Reidel Publishing Company, Dordrecht.

MEETHAM, A.R. 1964. *Atmospheric pollution: Its Origins and Prevention*, 3ª edição, Pergamon Press, Nova Iorque.

MILLER, L., XU, X., WHEELER, A., ATARI, D.O., GRGICAK-MANNION, A., LUGINAAH, I. 2011. Spatial Variability and Application of Ratios between BTEX in Two Canadian Cities. *The Scientific World JOURNAL*, 11, pp.2536–2549. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/tswj/2011/167973/>.

MINISTÉRIO DO AMBIENTE E DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO (MAOT, 2001), “Campanha para avaliação da qualidade do ar em Portugal – Cidades de média dimensão”. Lisboa: Universidade Nova de Lisboa (UNL).

MONSON, R.K., HOLLAND, E.A., 2001. Biospheric trace gas fluxes and their control over tropospheric chemistry. *Annual Reviews*.

MONTEIRO, A. 1997. *O Clima Urbano do Porto: Contribuição para a definição das estratégias de planeamento e ordenamento do território*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 486 pp.

MUEZZINOGLU, A., ODABASI, M., ONAT, L. 2001. Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment*, 35(March 2000), pp.753–760.

NEVERS, N. 1995. *Air pollution control engineering*, 2ª edição, McGraw-Hill, Nova Iorque.

PANKOW, J.F., LUO, W., BENDER, D.A., ISABELLE, L.M., HOLLINGSWORTH, J.S., CHEN, C., ASHER, W.E., ZOGORSKI, J.S. 2003. Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States. *Atmospheric Environment*, 37(36), pp.5023–5046. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223100300637X>.

PARK, K.H., JO, W.K. 2004. Personal volatile organic compound (VOC) exposure of children attending elementary schools adjacent to industrial complex. *Atmospheric Environment*, 38(9), pp.1303–1312. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231003010537>.

PARRA, M.A., ELUSTONDO, D., BERMEJO, R., SANTAMARÍA, J.M. 2008. Exposure to volatile organic compounds (VOC) in public buses of Pamplona, Northern Spain. *The Science of the total environment*, 404(1), pp.18–25. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18656247>.

PARRA, M.A., GONZÁLEZ, L., ELUSTONDO, D., GARRIGÓ, J., BERMEJO, R., SANTAMARÍA, J.M. 2006. Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain. *The Science of the total environment*, 370(1), pp.157–67. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16899278>.

PEREIRA, M.C., ALVIM-FERRAZ, M.C.M., SANTOS, R.C. 2005. Relevant aspects of air quality in Oporto (Portugal): PM10 and O3. *Environmental Monitoring and Assessment*, 101, pp.203–221.

POCEIRO, CARLA DUARTE (2012), “Caracterização dos níveis de BTEX no ar em Estarreja – avaliação de campo”, Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Aveiro: Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

ROUKOS, J., RIFFAULT, V., LOCOGE, N., PLAISANCE, H. 2009. VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations. *Environmental Pollution*, 157, pp.3001–3009.

RUDNICKA, J., WALCZAK, M., KOWALKOWSKI, T., JEZIERSKI, T., BUSZEWSKI, B. 2014. Determination of volatile organic compounds as potential markers of lung cancer by gas chromatography-mass spectrometry versus trained dogs. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 202, pp.615–621. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.006>.

SEGUEL, R.J., MORALES S., R.G.E., LEIVA G., M. A. 2012. Ozone weekend effect in Santiago, Chile. *Environmental Pollution*, 162, pp.72–79. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.019>.

SEINFELD, J., PANDIS, S. 1998. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, 2ª edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque.

SIMON, V., BAER, M., TORRES, L., OLIVIER, S., MEYBECK, M., DELLA MASSA, J.P. 2004. The impact of reduction in the benzene limit value in gasoline on airborne benzene, toluene and xylenes levels. *Science of the Total Environment*, 334-335, pp.177–183.

SKOOG, D., WEST, D., HOLLER, F. 1996. *Fundamentals of analytical chemistry*, 7ª edição, Saunders College Publishing, Fort Worth (TX).

SLEZAKOVA, K., CASTRO, D., BEGONHA, A., DELERUE-MATOS, C., ALVIM-FERRAZ, M.C., MORAIS, S., PEREIRA, M.C. 2011. Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: Health and environmental implications. *Microchemical Journal*, 99(1), pp.51–59. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2011.03.010>.

SOKHI, R.S. 2007. World Atlas of Atmospheric Pollution, Anthem Press, Nova Iorque.

SONG, G., QIN, T., LIU, H., XU, G., PAN, Y., XIONG, F., GU, K., SUN, G., CHEN, Z. 2010. Quantitative breath analysis of volatile organic compounds of lung cancer patients. Lung cancer (Amsterdam, Netherlands), 67, pp.227–231

SOUSA, JOSÉ ANTÓNIO (2008), “Benzeno no Ar Interior e no Ar Exterior”, Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

SPEDDING, D.J. 1974. Air pollution, Oxford University Press, Londres.

SPORTISSE, B. 2010. Fundamentals in air pollution: from processes to modelling, Springer, Dordrecht.

STRONG, J., WHYATT, J.D., METCALFE, S.E., DERWENT, R.G., HEWITT, C.N. 2013. Investigating the impacts of anthropogenic and biogenic VOC emissions and elevated temperatures during the 2003 ozone episode in the UK. Atmospheric Environment, 74(August 2003), pp.393–401. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.006>.

SUSCHKA, J., MROWIEC, B., KUSZMIDER, G. 1996. Volatile organic compounds (VOC) at some sewage treatment plants in Poland. Water Science and Technology, 33(12), pp.273–276. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0273122396004854>.

TAGER, I., CONSTANTINI, M., JERRETT, M., FRAMPTON, M. 2009. The HEI critical review of the health effects of traffic-related air pollution. In: Health Effects Institute Annual Meeting, Portland, OR, May 3-5.

TSUI, J.K., GUENTHER, A., YIP, W., CHEN, F. 2009. A biogenic volatile organic compound emission inventory for Hong Kong. Atmospheric Environment, 43(40), pp.6442–6448. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.027>.

WAN, W., MANNING, W.J., WANG, X., ZHANG, H., SUN, X., ZHANG, Q. 2014. Ozone and ozone injury on plants in and around Beijing, China. Environmental pollution (Barking, Essex : 1987), 191, pp.215–22. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24861238>.

WANG, B., SIVRET, E.C., PARCSI, G., WANG, X., STUETZ, R.M. 2012. Characterising volatile organic compounds from sewer emissions by thermal desorption coupled with gas-chromatography-mass spectrometry. Chemical Engineering Transactions, 30, pp.73–78.

WANG, F., COSTABILE, F., LIU, F., HONG, W., FANG, D., ALLEGRINI, I. 2010. Ambient BTX measurements in Suzhou, China. Environmental Monitoring and Assessment, 168, pp.21–31.

WANG, W. 1996. Volatile organic compounds in the environment, ASTM STP 1261, West Conshohocken (PA).

WHO - World Health Organization. 2005. Air Quality Guidelines Global Update 2005.

YASSAA, N., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., CICCIOI, P. 2006. Isomeric analysis of BTEXs in the atmosphere using  $\beta$ -cyclodextrin capillary chromatography coupled with thermal desorption and mass spectrometry. Chemosphere, 63, pp.502–508.

ZEMANKOVA, K., BRECHLER, J. 2010. Emissions of biogenic VOC from forest ecosystems in central Europe: Estimation and comparison with anthropogenic emission inventory. Environmental Pollution, 158(2), pp.462–469. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.032>.

**Páginas de Internet consultadas de Dezembro de 2014 a Novembro de 2015:**

- [URL1] [www.accuweather.com](http://www.accuweather.com)
- [URL2] [www.apambiente.pt](http://www.apambiente.pt)
- [URL3] [www.ec.europa.eu/eurostat](http://www.ec.europa.eu/eurostat)
- [URL4] [www.epa.gov](http://www.epa.gov)
- [URL5] [www.gradko.com](http://www.gradko.com)
- [URL6] [www.iarc.fr](http://www.iarc.fr)
- [URL7] [www.infoempresas.com.pt](http://www.infoempresas.com.pt)
- [URL8] [www.ipma.pt](http://www.ipma.pt)
- [URL9] [www.pordata.pt](http://www.pordata.pt)
- [URL10] [www.qualar.apambiente.pt](http://www.qualar.apambiente.pt)
- [URL11] [www.toxnet.nlm.nih.gov](http://www.toxnet.nlm.nih.gov)
- [URL12] [www.who.int](http://www.who.int)
- [URL13] [www.eea.europa.eu](http://www.eea.europa.eu)
- [URL14] [www2.ccdrc-n.pt/pt/ambiente/qual-ar-emissoes-atmosfericas/documentos/](http://www2.ccdrc-n.pt/pt/ambiente/qual-ar-emissoes-atmosfericas/documentos/)
- [URL15] [www.sniamb.apambiente.pt](http://www.sniamb.apambiente.pt)
- [URL16] [www.ccdrc.pt](http://www.ccdrc.pt)



## Anexo

## Anexo I – Resultados de outros estudos similares

Tabela I. 1 - Compilação de resultados de outros estudos similares realizados por todo o mundo e em diferentes ambientes.

Concentração; $\mu\text{g.m}^{-3}$ ( $\approx\text{ppb}$ ) ou ppb					Ambiente	Outras obs.	Autor, ano
B	T	E	m,p-X	o-X			
1.13 (0.35)	3.70 (0.96)	1.87 (0.42)	1.45 (0.33)	0.88 (0.20)	urbano	Inverno (2007)	Roukos <i>et al.</i> , 2009
1.24 (0.38)	1.34 (0.35)	0.29 (0.07)	0.69 (0.16)	0.22 (0.05)	urbano	Verão (2007)	
0.86 (0.26)	1.60 (0.42)	1.66 (0.38)	0.82 (0.19)	0.75 (0.17)	rural	Inverno (2007)	
1.08 (0.33)	0.51 (0.13)	0.22 (0.05)	0.66 (0.15)	0.22 (0.05)	rural	Verão (2007)	
1.3	2.4	--	--	--	urbano de fundo	1994 e 1995	Hansen e Palmgren, 1996
3.38 (1.04)	7.09 (1.85)	--	4.56 (1.03)	1.94 (0.44)	urbano (Centro)	Dez (1991) a Nov (1993)	Cheng <i>et al.</i> , 1997
2.60 (0.80)	4.56 (1.19)	--	2.84 (0.64)	--	urbano industrial		
11.6	26.7	--	21.1	21.9	suburbano de tráfego	1998	Muezzinoglu <i>et al.</i> , 2001
17.5	27.8	--	19.1	19.5	urbano (Centro)		
15.11 (4.64)	137.15 (35.72)	11.65 (2.63)	22.45 (5.07)	10.63 (2.40)	urbano	Set (1997) a Set (1999)	Lee <i>et al.</i> , 2002
15.07 (4.63)	139.35 (36.30)	24.68 (5.58)	27.48 (6.30)	13.39 (3.03)	urbano		
10.53 (3.24)	45.20 (11.77)	7.44 (1.68)	12.27 (2.77)	5.12 (1.16)	urbano industrial		
10.05 (3.09)	71.10 (18.52)	13.7 (3.10)	13.47 (3.04)	7.67 (1.73)	suburbano		
2.75 (0.84)	4.58 (1.19)	2.20 (0.50)	2.68 (0.61)	1.45 (0.33)	suburbano de fundo		
2.84 (0.87)	13.26 (3.45)	2.15 (0.49)	6.01 (1.36)	--	urbano	Jun (2006) a Jun (2007)	Parra <i>et al.</i> , 2009
5.17 (1.59)	7.02 (1.83)	2.64 (0.60)	4.2 (0.95)	2.83 (0.64)	urbano de tráfego	Jan-Ago (2008)	Custódio <i>et al.</i> , 2010
35 (10.75)	156 (40.63)	33 (7.46)	104 (23.51)	42 (9.49)	urbano (Centro)	<2006	Yassaa <i>et al.</i> , 2006
56 (17.21)	121 (31.52)	21 (4.75)	64 (14.47)	23 (5.20)	urbano de tráfego	Jul (2008) a Jun (2009)	Lan e Minh, 2013
0.51 (0.16)	1.23 (0.32)	0.32 (0.07)	0.88 (0.20)	1.09 (0.25)	rural	2001	Evtyugina <i>et al.</i> , 2006
2.64 (0.81)	11.52 (3.00)	--	3.52 (0.80) <sup>11</sup>	--	urbano	2003	Wang <i>et al.</i> , 2010

<sup>11</sup> Todos os xilenos

Concentração; $\mu\text{g.m}^{-3}$ ( $\approx\text{ppb}$ ) ou $\text{ppb}$					Ambiente	Outras obs.	Autor, ano
B	T	E	m,p-X	o-X			
0.76 (0.23)	2.87 (0.75)	0.49 (0.11)	1.54 (0.35)	0.53 (0.12)	urbano industrial	Outono (2005)	Miller <i>et al.</i> , 2011
0.98 (0.30)	2.51 (0.65)	0.48 (0.11)	1.28 (0.29)	0.49 (0.11)	urbano industrial		
1.1 (0.34)	6.1 (1.59)	--	4.0 (0.90)	1.3 (0.29)	urbano de fundo	2001	Simon <i>et al.</i> , 2004
6.4 (1.97)	17.1 (4.45)	5.4 (1.22)	11.0 (2.49)	3.5 (0.79)	urbano industrial	<1996	Begerow <i>et al.</i> , 1996
5.0 (1.54)	12.8 (3.33)	3.5 (0.79)	7.1 (1.60)	2.4 (0.54)	urbano industrial	<1996	

## Anexo II – Emissões de COVNM e NOx

**Tabela II. 1** - Evolução das emissões de COVNM e NOx nas três fontes pontuais mais significativas da Área de Estudo.

	Matosinhos <sup>1</sup> (ton.ano <sup>-1</sup> )			Maia <sup>2</sup> (ton.ano <sup>-1</sup> )			Gondomar <sup>3</sup> (ton.ano <sup>-1</sup> )		
	2003	2005	2007	2003	2005	2007	2003	2005	2007
<b>COVNM</b>	11562	5527	23	3828	19	102	3176	209	189
<b>NOx</b>	6978	2627	5795	4401	511	724	4364	2844	13631
<b>Legenda:</b> 1. Complexo Industrial da Refinaria de Matosinhos (GALP) 2. Siderurgia Nacional da Maia 3. Central de Ciclo Combinado da Tapada do Outeiro (TURBOGÁS)									
<b>Fonte:</b> CCDR-N									

### Anexo III – Histórico de excedências de ozono

**Tabela III. 1** - Número de excedências horárias ao limiar de informação e ao limiar de alerta de ozono em seis estações de qualidade do ar inseridas na Área de Estudo.

Estação	Concelho	1999		2001		2002		2003		2004		2005		2006		2007		2009		2010		2011		2013		Total	
		L.I	L.A	L.I	L.A	L.I	L.A	L.I	L.A	L.I	L.A	L.I	L.A	L.I	L.A	L.I	L.A	L.I	L.A	L.I	L.A	L.I	L.A	L.I	L.A	L.I	L.A
suburbana de fundo de Custóias	Matosinhos	6	0	0	0	2	0	0	0	3	0	2	0	6	0	0	0	1	0	1	0	2	0	6	0	29	0
suburbana de fundo de Leça do Balio	Matosinhos	0	0	0	0	2	0	0	0	1	0	27	0	8	0	9	0	3	0	0	0	0	0	0	0	50	0
suburbana de fundo de Vila Nova da Telha	Maia	8	0	3	0	3	0	7	1	4	0	12	0	13	0	5	0	0	0	1	0	0	0	1	0	58	1
suburbana industrial de Perafita	Matosinhos	0	0	0	0	4	2	0	0	5	0	1	0	13	0	1	0	9	0	0	0	0	0	0	0	35	2
urbana de tráfego de Vermoim	Maia	0	0	1	0	1	0	5	1	3	0	8	0	12	0	7	0	11	0	4	0	5	0	0	0	58	1
urbana de tráfego de Campanhã	Porto	0	0	0	0	0	0	6	0	2	0	10	0	13	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	36	0
Total		14	0	4	0	12	2	18	2	18	0	60	0	65	0	27	0	24	0	6	0	7	0	7	0	266	4

Legenda:  
**L.I:** Limiar de informação ao público para o ozono ( $180 \mu\text{g.m}^{-3}$ )  
**L.A:** Limiar de alerta para o ozono ( $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ )  
 Limiares estipulados pelo Decreto-Lei n.º102/2010, de 23 de Setembro e pelos seus antecessores (Decreto-Lei n.º 320/2003, de 20 de Dezembro e Portaria n.º 623/96, de 31 de Outubro).  
**Nota:** Durante os anos de 2000,2008 e 2012 não se registaram excedências aos limiares em nenhuma das 5 estações, não se encontrando tabelados.

**Fonte:** qualar.apambiente.pt

## Anexo IV – Outras informações das campanhas

**Tabela IV. 1** - Coordenadas cartesianas de cada ponto e tempos de amostragem aproximados (campanhas passivas).

N.º do Ponto	Coordenadas	N.º total de horas de amostragem (1ª Campanha)	N.º total de horas de amostragem (2ª Campanha)
1	41° 5'55.86" -8°38'10.80"	≈154	≈360
2	41° 7'13.97" -8°37'16.21"	≈153	≈360
3	41° 6'45.22" -8°36'6.96"	≈154	≈360
<b>4</b>	41° 5'58.69" -8°33'23.96"	≈155	≈360
5	41° 9'43.16" -8°33'2.09"	≈155	≈359
6	41° 8'47.05" -8°35'19.78"	≈155	≈359
<b>7</b>	41° 9'45.90" -8°35'27.13"	≈156	≈360
8	41° 9'47.96" -8°36'53.57"	≈156	≈359
<b>9</b>	41°10'36.77" -8°35'42.11"	≈156	≈359
10	41°11'48.02" -8°33'38.53"	≈157	≈359
11	41°14'7.92" -8°37'6.99"	≈157	≈359
12	41°13'0.91" -8°37'58.50"	≈159	≈358
13	41°15'7.34" -8°39'36.12"	≈159	≈358
<b>14</b>	41°13'56.32" -8°42'46.73"	≈160	≈358
15	41°11'58.86" -8°38'41.07"	≈160	≈358
16	41°12'42.27" -8°33'53.08"	≈157	≈363
17	41°11'16.82" -8°40'21.36"	≈160	≈358
18	41°10'2.08" -8°40'43.19"	≈162	≈358
19	41° 7'47.97" -8°38'40.15"	≈162	≈357
<b>20</b>	41° 9'11.52" -8°37'53.79"	≈162	extraviados

**Tabela IV. 2** – Outros dados da amostragem ativa do Porto.

N.º do tubo	Dia	Hora de início	Hora de fim	Tempo de exposição (horas)
1	2 de Julho	10h00	11h00	1
2		11h00	12h00	1
3		12h00	13h00	1
4		13h00	14h00	1
5		14h00	15h00	1
6		15h00	16h00	1
7		16h00	17h00	1
8		17h00	18h00	1
9		18h00	19h00	1
10		19h00	20h30	1.5
11		20h30	22h00	1.5
12		22h00	23h30	1.5
13	3 de Julho	01h30	03h00	1.5
14		06h00	07h30	1.5
15		07h30	08h30	1
16		08h30	09h30	1
17		09h30	11h00	1.5
18		11h00	12h00	1
19		12h00	13h00	1
20		13h00	14h00	1
21		14h00	15h00	1
22		15h00	16h30	1.5
23		16h30	17h30	1
24		17h30	18h30	1

## Anexo V – Histórico das médias anuais de benzeno e de NO<sub>2</sub>

**Tabela V. 1** - Média anual de benzeno (base horária,  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) em duas estações de medição de qualidade do ar inseridas na área de estudo, entre 2001 e 2013.

Estação	Concelho	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
suburbana industrial de Perafita	Matosinhos	–	–	–	–	–	–	–	–	2.3	1.9	1.9	2.1	2.0
suburbana de fundo de Custóias		1.5	1.9	1.3	0.4	0.7	0.3	–	–	–	–	–	–	–

**V.L:** Valor limite ( $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ ); Valor limite de benzeno para proteção da saúde humana (Base anual) estipulado pelo Decreto-Lei n.º102/2010, de 23 de Setembro e pelo seu antecessor (Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril).

**Nota:** Atualmente, a estação Suburbana industrial de Perafita é a única que faz medição de benzeno na aglomeração Porto Litoral, tendo começado em Setembro de 2009.

**Fonte:** qualar.apambiente.pt

**Tabela V. 2** - Média anual de NO<sub>2</sub> (base horária, µg.m<sup>-3</sup>) em várias estações de medição de qualidade do ar inseridas na Área de Estudo, entre 2001 e 2013.

Estação	Concelho	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
suburbana de fundo de Custóias	Matosinhos	26.8	24.8	27.2	27.5	29	25.8	42.4	33.1	27.1	9.4	22.2	34.3	26.4
suburbana de fundo de Leça do Balio	Matosinhos	27	23.9	27.9	26.4	27.6	35.9	44	27.6	30	38.1	21.2	25.9	5.6
suburbana de fundo de Vila Nova da Telha	Maia	21.9	21	21.6	18.5	17.9	19.6	21.6	19.6	18.2	21.4	36.7	18.2	17.1
urbana industrial de Perafita	Matosinhos	—	19.5	21.5	18.4	20	18.4	21.2	16.3	17.2	15.9	20.5	—	—
urbana de tráfego de Vermoim	Maia	33.4	28.2	31.3	32.4	32.7	30.2	33.6	30.3	30.8	30.9	27.2	26.8	22.4
urbana de tráfego de Campanhã	Porto	43.7	41.8	43.4	45.6	48.3	47.2	48.7	47.6	47.2	51	47.6	44.6	37.7
urbana de Fundo de Avintes	Gaia	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22.7	18.2	21.6	18.1
urbana de tráfego da Senhora da Hora	Matosinhos	41	30.8	32.8	36.5	35.5	35.9	38	40	40.8	42.7	42.9	40	26
urbana de fundo de Lordelo do Ouro	Porto	—	—	—	—	—	—	—	23.3	20.6	27.2	30.3	26.4	22.1

**V.L:** Valor limite (40 µg.m<sup>-3</sup>); Valor limite de NO<sub>2</sub> para proteção da saúde humana (Base anual) estipulado pelo Decreto-Lei n.º102/2010, de 23 de Setembro e pelo seu antecessor (Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril).

Nota: As estações de Avintes, Senhora da Hora e Lordelo do Ouro não se encontram na proximidade dos pontos de amostragem como as estações de Custóias, Leça do Balio, Vila Nova da Telha, Perafita, Vermoim e Campanhã.

**Fonte:** qualar.apambiente.pt



## Anexo VI – Valores guia

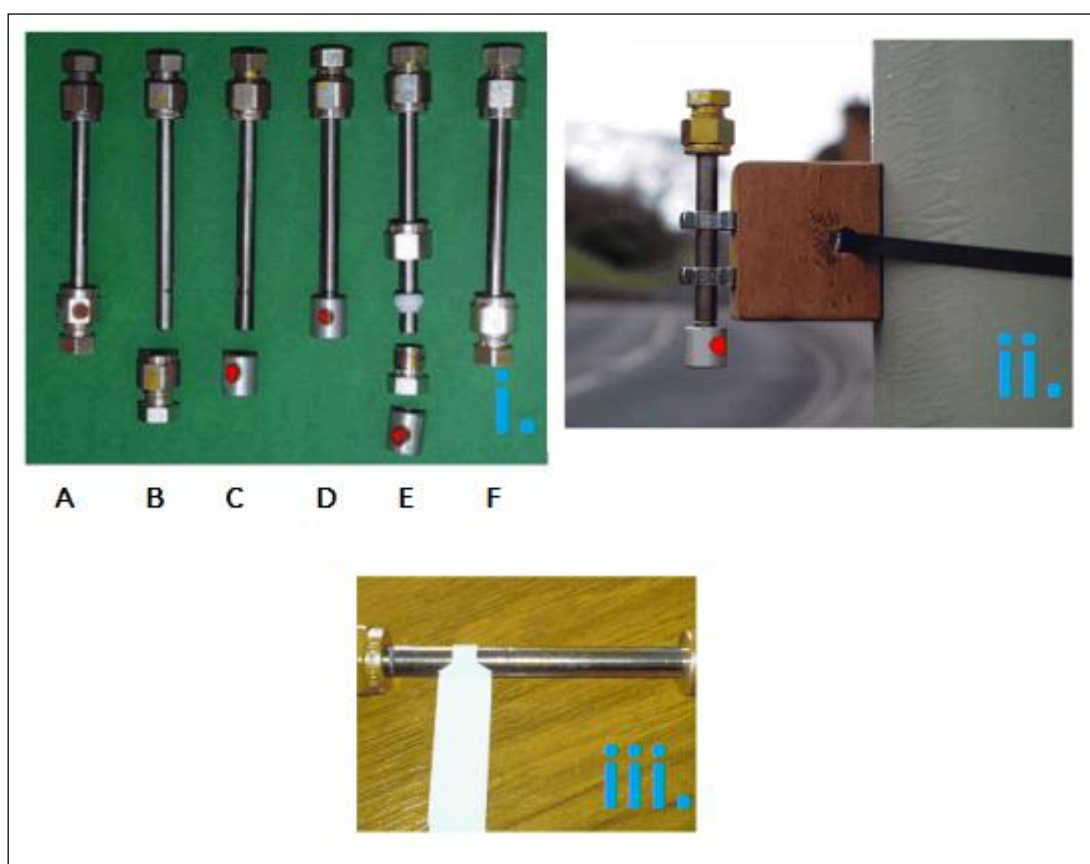
**Tabela VI. 1** - Valores guia para tolueno, xilenos e etilbenzeno, fixados pela WHO.

Composto	Valor guia ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	Período considerado
tolueno	260	1 semana
	1000	30 minutos
xilenos	870	1 ano
	4800	24 horas
etilbenzeno	22000	1 ano

## Anexo VII - Instruções de uso dos tubos difusores

### Procedimento (ver Figura VII.1):

1. Remover cuidadosamente a extremidade em bronze identificada com um autocolante (i. →A e B);
2. Colocar o difusor (i. →C e D);
3. Início da campanha: Fixar na estrutura pretendida o tubo na vertical com o difusor orientado para baixo (ii.);
4. Fim da campanha: Retirar o difusor e recolocar de imediato a extremidade em bronze, de forma a proteger a amostra (i. →E e F);
5. Colocar uma etiqueta de modo a identificar e a numerar cada tubo difusor (iii.).



**Figura VII. 1** - Montagem e desmontagem (i.), amostragem (ii.) e identificação (iii.) dos tubos difusores.